

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione



DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI E DELLE STRUTTURE
XXIII CICLO

***STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI MISCELE
POLIPROPILENE MODIFICATO COME
RIVESTIMENTI ANTICORROSIVI***

Candidato: Dott. G. Palumbo

Cordinatore: Ch.mo Prof. G. Mensitieri

Tutor: Ch.mo Prof D. Acierno

Correlatore: Ing P. Russo

Anno accademico 2009/2010

INDICE

<i>CAPITOLO 1: Introduzione</i>	6
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	8
<i>CAPITOLO 2: Letteratura</i>	9
<i>2.1 Principi di corrosione</i>	10
<i>2.1.1 Natura elettrochimica della corrosione</i>	10
<i>2.1.2 Termodinamica del processo di corrosione</i>	12
<i>2.2 Il rivestimento</i>	17
<i>2.2.1 Rivestimenti organici</i>	17
<i>2.2.2 Rivestimenti organici in polvere</i>	24
<i>2.2.3 Resine</i>	26
<i>2.3 Pretrattamenti superficiali</i>	30
<i>2.3.1 Sabbiatura e granigliatura</i>	31
<i>2.4 Applicazione del rivestimento</i>	32
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	36
<i>CAPITOLO 3 Materiali, tecniche di processo e di caratterizzazione</i>	40
<i>3.1 Introduzione e finalità del lavoro di' tesi</i>	41
<i>3.2 Materiali</i>	42
<i>3.2.1 Il Polipropilene</i>	42
<i>3.2.2. Anidride maleica; acido acrilico; dicumil perossido</i>	44
<i>3.3 Estrusione reattiva</i>	46
<i>3.4 Preparazione delle miscele</i>	49
<i>3.5 Determinazione percentuale di monomero</i>	51
<i>3.6 Spettroscopia infrarossa</i>	52
<i>3.7 Calorimetria differenziale (DSC)</i>	56

3.8 Termogravimetrica (TGA)	61
3.9 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	63
3.10 Misure di adesione	65
3.11 Test di esposizione - Nebbia salina	67
3.12 Spettroscopia di' impedenza elettrochimica (EIS)	71
3.12.1 Definizione di impedenza	71
3.12.2 Circuiti equivalenti	75
3.12.3 Modelli circuitali	77
3.12.4 Sistemi elettrochimici reali	83
3.12.5 Il sistema substrato metallico-rivestimento	86
3.12.6 Le misure di capacità	89
3.12.7 Setup esperimento	95
3.13 Delaminazione catodica	98
BIBLIOGRAFIA	99
 CAPITOLO 4 Risultati e discussione	 103
4.1 Introduzione	104
4.2 Spettroscopia infrarossa	107
4.3 Calorimetria differenziale (DSC)	108
4.4 Termogravimetrica (TGA)	114
4.5 Nebbia salina	116
4.6 Spettroscopia di' impedenza elettrochimica	124
4.6.1 S-PP-G-MAH1	125
4.6.2 S-PP-G-AA1	130
4.6.3 S-PP-G-MAH2	134
4.6.4 S-PP-G-AA2	137

<i>4.6.5 S-PP-G-MAH3</i>	<i>139</i>
<i>4.6.6 S-PP-G-AA3</i>	<i>141</i>
<i>4.6.7 S-PP-G-MAH4 E PP-G-AA4</i>	<i>143</i>
<i>4.6.8 S-PP-G-MAH5 E S- PP-G-AA5</i>	<i>146</i>
<i>4.6.9 S-FBE</i>	<i>151</i>
<i>4.7 Misure di adesione</i>	<i>153</i>
<i>4.8 Distacco catodico</i>	<i>155</i>
<i>Conclusione</i>	<i>158</i>
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	<i>161</i>

CAPITOLO 1
INTRODUZIONE

INTRODUZIONE

I rivestimenti organici giocano un ruolo fondamentale come rivestimenti protettivi dei metalli nei confronti dell'ambiente esterno, e rappresentano uno dei metodi più efficaci, specialmente in ambienti aggressivi ^[1,2,3]. Questi rivestimenti, agiscono come barriera protettiva contro i fenomeni corrosivi. Il processo corrosivo è innescato quando si verifica la contemporanea presenza di specifiche condizioni, allorché viene instaurato un circuito elettrico che comporta lo spostamento di elettroni all'interno del metallo ed un movimento di ioni all'esterno nella soluzione elettrolitica. Le reazioni di riduzione catodica, che vedono l'ossigeno come reagente, e quelle di ossidazione anodica completano la dinamica corrosiva. Ad intervenire in tale processo, sono diversi parametri: la diffusività dell'acqua, dell'ossigeno e delle specie ioniche; la solubilità dell'ossigeno e delle specie ioniche all'interno della matrice polimerica; lo spessore, la porosità e l'integrità del rivestimento; la composizione e la morfologia dei prodotti di corrosione; la temperatura e la composizione dell'ambiente operativo.

Di seguito riassumere l'efficienza di un rivestimento protettivo:

- Capacità di scambio ionico
- Permeabilità dei vari ioni attraverso il rivestimento
- Proprietà dielettriche del rivestimento
- L'adesione del rivestimento
- La quantità di acqua e ossigeno assorbito
- Pigmenti e inibitori
- Caratteristiche della superficie del metallo e dei trattamenti superficiali

La funzione delle poliolefine modificate oggetto dello studio di questo lavoro di tesi è proprio quella di bloccare il processo corrosivo attraverso l'interruzione del circuito elettrico.

La tecnologia basata su rivestimenti in polvere così detta "elettrostatica-spray" è adatto a soddisfare le rigorose normative ambientali limitare le emissioni di VOCs

(Volatile organic compounds). I rivestimenti in polvere fornire maggiori benefici ambientali rispetto ai tradizionali rivestimenti: non rilasciano composti organici volatili (VOCs) e una riduzione dei rifiuti solidi rispetto ai rivestimenti tradizionali^[4]. Il polipropilene usato come rivestimento protettivo fornisce numerosi vantaggi rispetto agli usuali rivestimenti standard (resine epossidiche), grazie alle sue proprietà meccaniche, questo assicura un'elevata resistenza agli urti (resistenza alla penetrazione, ecc) e / o resistenza al calore^[5].

Nel presente lavoro, abbiamo concentrato la nostra ricerca sul comportamento alla corrosione dei rivestimenti a base polipropilene modificato contenente diversi pigmenti quali l'ossido di ferro rosso, titanio biossido con diverse concentrazioni.

I rivestimenti sono stati applicati su campioni di acciaio sabbiato mediante la tecnologia "Electrostatic-spray" e caratterizzati in modo da verificare la loro efficienza rispetto al tradizionale rivestimento resina epossidica.

La caratterizzazione delle proprietà protettive dei rivestimenti sono indagate attraverso l'utilizzo di tecniche sperimentali, tra le quali quella più adoperata, e che fornisce le informazioni più utili sui meccanismi che concorrono alla corrosione, è la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) dopo vari intervalli di esposizione in soluzione NaCl 3,5%.

BIBLIOGRAFIA

1. G.K.V.D. Wel, O.C.G. Adan, Prog. Org. Coat. 37 (1999) 1.
2. F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, Corros. Sci. 33 (1992) 1203.
3. A. Amirudin, D. Thierry, Prog. Org. Coat. 26 (1995) 1.
4. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
5. G.P. Guidetti, G.L. Rigosi, R. Marzola, Prog. Org. Coat 27 (1996) 79-85

CAPITOLO 2

LETTERATURA

2.1 - Principi di corrosione

Possiamo definire la corrosione come un processo spontaneo che comporta la distruzione del metallo mediante una reazione elettrochimica con l'ambiente circostante^[1-7]. Sono diversi i fattori che ne possono influenzare il processo corrosivo, tra i quali; la struttura cristallina del metallo, la temperatura, la pressione, lo stress, la differenza di potenziale, trattamenti superficiali, pH, ecc.

Possiamo classificare i processi corrosivi in: “secca” (ossidazione) e “umida” (corrosione acquosa)

La corrosione “*umida*” avviene in soluzioni acquose o di elettroliti e si verifica quando le soluzioni acquose e / o elettroliti sono presenti. Questo non significa che i metalli devono essere immersi in soluzioni per avviare e sostenere corrosione acquosa. Per esempio, la presenza di piccole quantità di umidità nel calcestruzzo e nel suolo può rappresentare una forma di corrosione acquosa.

2.1.1 Natura elettrochimica della corrosione

La corrosione dei metalli avviene quando gli'atomi del metallo sono ossidati e di conseguenza lasciano il reticolo cristallino come ioni^[8]. Si tratta di un processo elettrochimico, perché avviene mediante una reazione chimica che implica la generazione e trasferimento di elettroni tra specie elettrochimicamente attive in un elettrolita^[8,9].

Tutti i processi di corrosione in ambiente umido possono essere rappresentati mediante i seguenti processi :

1. processo anodizzazione, che implica l'ossidazione del metallo e generazione di elettroni.
2. Processo catodico, che implica la riduzione delle stesse specie e il consumo degli elettroni prodotti.

Ci sono molti metalli in natura e quindi differenti reazioni di corrosione, comunque le due importanti sono:

1. reazione anodica che danno a prodotti di corrosione solubili:



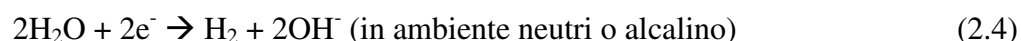
2. reazione anodica che da luogo a prodotti di corrosione insolubili



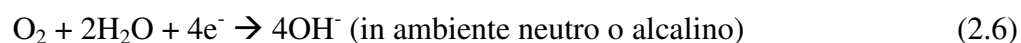
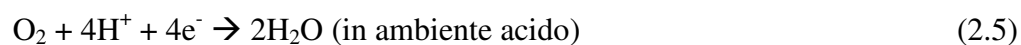
Dove M è il metallo M^{++} e $M(OH)_n$ sono lo ione e l'idrossido prodotto.

Solo due reazioni catodiche sono possibili in ambienti naturali.

1. La reazione di evoluzione di idrogeno:



2. La reazione di riduzione dell'ossigeno disciolto:



Durante la corrosione, più di una reazione anodica e una catodica si possono verificare dove quest'ultima è più importante^[4]

Nel processo anodico, atomi positivi del metallo lasciano lo stato solido per dissolversi nella soluzione come ioni, lasciando le corrispettive cariche negative in forma di elettroni. Questi elettroni attraverso il metallo mediate un conduttore esterno vengono consumati dalla corrispettiva contro reazione al catodo.

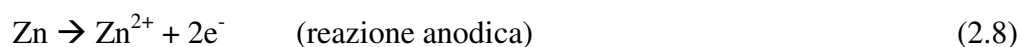
Il numero di elettroni generati mediante una reazione di ossidazione deve essere uguale al numero di elettroni consumati in una reazione catodica^[8,9]. È possibile anche controllare la velocità del processo di corrosione mediante il controllo della velocità

della reazione anodica, la quale normalmente porta al processo di corrosione o la velocità della reazione catodica^[1,8,9]

Un esempio di come è possibile controllare il processo di corrosione controllando la velocità di reazione del processo catodico, può essere spiegato mediante la seguente reazione dello Zinco con l'acido Cloridrico.



La seguente reazione la possiamo anche scrivere in due semi reazioni:



In questo caso, la velocità di reazione di dissoluzione dello Zinco può essere controllata riducendo il contatto della soluzione con l'aria, quindi riducendo l'ossigeno o rimuovendolo dalla soluzione.

2.1.2 Termodinamica del processo di corrosione

La termodinamica è quella branca della fisica e della chimica (chimica fisica) che descrive le trasformazioni subite da un sistema in seguito a processi che coinvolgono la trasformazione di materia ed energia.^[10] e ci può essere di aiuto per meglio comprendere i cambiamenti che avvengono nelle reazioni elettrochimiche.

I cambiamenti di energia associati con ogni reazione chimica possono essere misurati mediante la misura dell'energia libera all'interno del sistema ΔG . In condizioni di temperatura costante l'espressione dell'energia libera di Gibbs è:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

Dove ΔH è la variazione di entalpia (kJ/mol), T la temperatura (K) e ΔS la variazione di entropia (kJ/mol).

La variazione dell'energia libera, è una misura della spontaneità della reazione e quando ΔG è negativo la reazione procederà spontaneamente^[2,14]. Quando la reazione diretta e quella inversa sono in equilibrio (equilibrio termodinamico) la variazione di energia di diventa:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (2.11)$$

Dove ΔG° è l'energia di Gibbs in condizioni standard (kJ/mol), R è la costante molare dei gas (8.314 J/mol/K), T la temperatura (K), K è la costante di equilibrio della reazione.

La variazione di energia libera associata ad un sistema elettrochimico può anche essere scritta in questo modo:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad (2.14)$$

Dove n è il numero di elettroni della reazione, F è la costante di Faraday (96,500 C/mol) e E è il potenziale elettrodo standard (V).

La tabella 2.1 mostra i potenziali standard di alcuni di più comuni metalli:

Reazione	E° (V) at 25°C vs. SHE
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.337
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363

Tabella 2.1

La tabella 2.1 mostra i valori dei potenziali elettrodi standard di alcuni dei più comuni metalli, come si vede per alcuni metalli i valori sono positivi per altri negativi. Mediante i valori in tabella è possibile predire se un metallo si corrode o no.

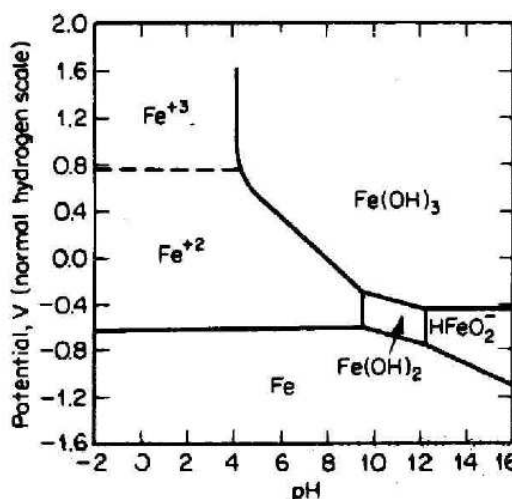
Il concetto di termodinamica può essere applicato ai processi corrosivi mediante l'utilizzo dei diagrammi di Pourbaix o diagrammi potenziale-pH^[15,16,17]. Mediante il diagramma di Pourbaix è possibile verificare, in un sistema acquoso elettrochimico, quali sono le possibili fasi stabili come funzione del potenziale e del pH in condizioni di equilibrio. Vengono realizzati mediante l'equazione di Nerst ad una determinata temperatura. La figura 2.1, mostra il diagramma di Pourbaix per un sistema ferro-acqua a 25°C considerando solo la forma idratata dei possibili ossidi.

Il diagramma presenta varie aree dove il ferro, idrossido di ferro, ioni ferro, etc. sono termodinamicamente stabili. Si possono distinguere tre differenti regioni dal diagramma:

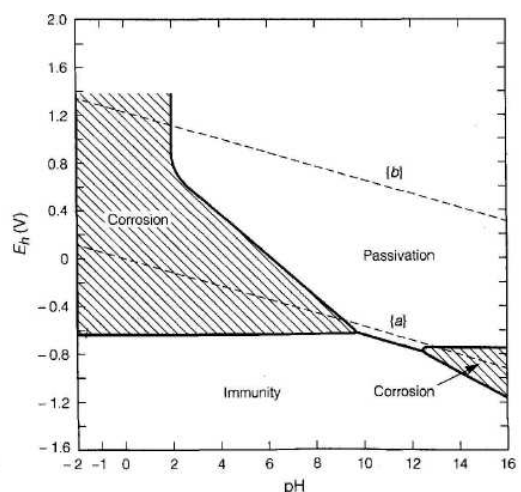
immunità – dove il metallo è la specie termodinamicamente attiva e che quindi non corrode.

Corrosione – dove il metallo si dissolve per formare specie solubili e che quindi si corrode.

Passivazione – dove si forma uno strato solido compatto che previene il processo corrosivo.



(a)



(b)

Figura: 2.1 – (a) Diagramma semplificando di Pourbaix per il sistema Fe-H₂O ^[4] ; (b) il diagramma mostra la regione di corrosione e passivazione ^[1]

Dal diagramma di può vedere che, in funzione del potenziale, per bassi valori di pH, Fe²⁺ e Fe³⁺ sono stabili, mentre per alti valori è stabile la specie ionica HFeO₂⁻, infine per valori intermedi è stabile l'idrossido. Per bassi valori di potenziale il metallo è stabile ed immune alla corrosione. La figura 2.1 (b) mostra le regioni di corrosione e passivazione del ferro, la regione del diagramma delimitata dalle linee tratteggiate {a} e {b}, rappresenta la stabilità termodinamica dell'acqua a 298 K ed 1 atm. Al di sotto di questo limite, linea {a} a causa della formazione di idrogeno e al di sopra, linea {b}, per la formazione di ossigeno. Per valori di pH vicino alla neutralità, il ferro è passivato per la formazione di uno strato protettivo di ossido.

I diagrammi di Pourbaix ci forniscono solo informazioni su quale reazione di corrosione è termodinamicamente possibile o non e non forniscono alcuna informazione diretta sulla cinetica di corrosione, altri limiti dei diagrammi sono:

- Non ci forniscono nessuna indicazione su quanto rapidamente uno strato di film passivante si forma su un metallo e quindi il grado di corrosione.
- Non tiene conto delle impurità dell'ambiente di reazione, la presenza di specie aggressive come per esempio, i cloruri.
- Sono costruiti considerando i metalli puri, quindi non si possono usare per le leghe. Inoltre, molti metalli contengono impurità, queste impurità possono generare ulteriori reazioni che non avvengono in un metallo puro.
- I confini tra le regioni sui diagrammi sono costruiti su una attività definita arbitrariamente (concentrazione) di tutte le specie sciolte, preso come un valore relativamente basso di 10⁻⁶ g.ion / litro^[15]. Tuttavia, è impossibile determinare sperimentalmente l'attività di ogni singolo ione ed è quindi scontato che l'attività di tutte le specie disciolte è pari a quella della concentrazione di tutte le specie sciolte.

- I diagrammi sono dipendenti dalla temperatura. A temperature elevate, i diagrammi Pourbaix deve essere ricalcolato. Ashworth & Boden prodotto diagrammi E-pH per i sistemi di Fe-H₂O con temperature che variano da 30 ° C a 90 ° C. Altri diagrammi di produzione di E-pH a temperature elevate sono Townsend^[16] per i sistemi di Fe-H₂O a 200 ° C e Brook^[17] per i sistemi di metalli/H₂O diverse, che vanno a temperature fino a 150 ° C.

2.2 Il rivestimento

L'uso delle vernici risale a circa 25000 anni fa, quando i cacciatori usavano la pittura per dipingere sui muri delle caverne gli animali che avevano cacciato. Le vernici o rivestimenti oggi giorno vengono sia per ragioni estetiche che come strumento per prevenire la corrosione.

I rivestimenti possono essere divisi nelle seguenti categorie:

- Rivestimenti metallici
- Rivestimenti organici

2.2.1 Rivestimenti organici

I rivestimenti organici giocano un ruolo fondamentale come rivestimenti protettivi dei metalli nei confronti dell'ambiente esterno, e rappresentano uno dei metodi più efficaci, specialmente in ambienti aggressivi ^[18-21].

Tale processo, che rappresenta circa la metà delle spese impegnate nella protezione dalla corrosione, è uno dei metodi più usati proprio per la facilità di messa in opera. Applicato al metallo allo stato liquido o in polvere, il rivestimento subisce un processo di essiccamento che produce un rivestimento allo stato solido che necessita di opportune caratteristiche di aderenza, coerenza e durezza ^[22-29].

L'efficienza della loro azione protettiva, dipende da alcuni fattori come;

- composizione del rivestimento
- caratteristiche del metallo
- pre-trattamenti superficiali
- procedura di applicazione.

Un rivestimento organico protettivo è costituito principalmente da quattro elementi basi:

- legante
- pigmenti e riempitivi
- additivi (plasticizzanti, agenti di cura, ecc)
- solventi o diluenti

il legante, i pigmenti e le cariche costituiscono la parte solida della vernice: quella che resta sul pezzo verniciato; il solvente rappresenta la parte volatile la cui finalità è quella di rendere fluida e applicabile la vernice.

Il **legante** (o polimero, o resina) è la parte indispensabile di ogni prodotto verniciante, da cui dipendono sostanzialmente le caratteristiche chimiche e meccaniche della pellicola protettiva.

E' costituito da miscele organiche a medio ed alto peso molecolare, e costituisce la parte filmogena del rivestimento organico; molto spesso il nome del rivestimento si identifica con il nome della resina che ne costituisce la matrice. La composizione chimica e la massa molecolare devono essere progettate nel rispetto di proprietà quali compatibilità con il solvente, comportamento in flusso, permeabilità, proprietà meccaniche finali, bagnabilità delle particelle che deve incorporare, capacità di creare dei legami forti con il substrato e con gli altri componenti. Da queste caratteristiche, infatti, dipendono le maggiori proprietà di un legante: durezza, resistenza agli sbalzi termici, all'acqua, alle sollecitazioni dinamiche, flessibilità, resistenza chimica, alla corrosione, alla luce del sole, ai detergenti ecc.

I **pigmenti** Sono in genere costituiti da polveri insolubili opache e possono essere aggiunti al rivestimento per due motivi^[30,31]:

1) per ragioni puramente estetiche, dando al rivestimento la tonalità desiderata, inoltre, nel settore dell'edilizia, specificamente in quello idraulico, da anni ormai per

convezione, ad un determinato colore del rivestimento viene associato una determinata sostanza trasportata.

2) possono essere usati per migliorare le proprietà protettive del rivestimento, conferendo inerzia chimica, resistenza alla luce, resistenza all'acqua, proprietà anti-corrosive, proprietà meccaniche e reologiche.

La scelta del tipo di pigmento utilizzato , viene fatta in fase di progettazione del rivestimento tenendo conto delle caratteristiche finali del prodotto seguendo le seguenti considerazioni^[32,33]:

- stabilità alla luce, temperatura e condizioni atmosferiche
- compatibilità con la resina
- tipo di colorazione o opacità desiderata
- prezzo

in tabella 2.2.1 vengono elencati i diversi tipi di pigmenti più utilizzati nell'industria delle vernici.

Colour	Description	Colouring Powder	Opacity	Light Resistance	Heat Resistance	Base Resistance	Acid Resistance	Solvent Resistance	Weathering Resistance	Observations
WHITE	TiO ₂ anatase	VG	VG	G	*	G	G	*	*	Use in interior Most used as Under coat Used in anticorrosion
	TiO ₂ rutile	VG	VG	VG	*	G	G	*	VG	
	Lithopone	P	P	G	*	G	P	*	*	
	Zinc oxide	A	P	*	*	G	P	*	*	
BLACK	Iron oxides		*	VG	P	*	*	VG	VG	Antirust, Anti acid, Anti acid.
	Graphite		VG	*	*	VG	VG	VG	VG	
BLUE	Ultramarine blue	VG	P	A	A	A	A	A	A	
	Prussian blue	VG	VG	VG	A	P	A	*	A	
	Cobalt blue	P	P	VG	VG	G	G	*	VG	
GREEN	Chrome oxide	G	VG	VG	VO	G	G	*	*	
YELLOW	Leadon chrome	A	G	P	*	P	P	P	P	Darkens readily Darkening tendency Does not darken
	Medium chrome	G	G	P	*	P	P	G	G	
	Orange chrome	G	G	P	VG	P	P	P	P	
	Cadmium yellow	G	A	A	VG	G	G	P	G	Contains sulphides
	Iron oxide yellow	VG	VG	VG						
ORANGE RED	Molybdenum	VG	VG	VG	VG	G	P	G	G	
	Cadmium red	VG	VG	VG	VG	G	P	G	G	
	Red iron oxide	VG	G	VG	VG	VG	G	G	G	
VIOLET	Manganese violet	P	P	VG	VG					
	Cobalt violet	P	P	VG	VG					
BROWN	Iron oxide	VG	VG	VG	VG	G	G	G	VC	
	Sienna	P	A	VG	VG	G	G			
BLACK	Carbon black	VG	VG	VG	VG	VG	G	P	VG	
	Animal black	A	VG	VG	VG	VG	P			
BLUE	Phthalocyanine	VG		VG	VG	VG	VG	VG	VG	Flocculation tendency
	Indanthrone	VG		VG	VG	VG	*			
GREEN	Phthalocyanine	VG	A	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
	Azoic nickel									
YELLOW	Flavanthrone	VG		VG	G	VG	*	VG	VG	
	Benzidine	VG				*	*			
	Isindoline	VG	*	VG		VG	VG	VG	VG	
RED	Quinacridone	G		G	G	VG	*			
	Thio indigo	*	*		*	*	*	VG		
	Naphthol	*	*		*	VG	*	VG		
	Toluidene	VG			*	P	*		G	
	Perilene	VG		VG	VG		VG		VG	
BROWN	Alizarine	*	*		*					

VG = Very good G = Good A = Average P = Poor * = Possible Use

Tabella 2.2.1

In fine abbiamo i pigmenti con proprietà anti corrosive, i quali li possiamo dividere in:

- pigmenti con proprietà protettive anodiche (cromati e fosfati)
- pigmenti con proprietà protettive catodiche (zinco e piombo)

in tabella 2.2.2 vengono elencati i diversi tipi di pigmenti più utilizzati nell'industria delle vernici.

Material	Supplier
Actirox	Colores Hispania
Anticor	Bayer
Alcophor	Henkel
Bayerferrox	Bayer
Butrol	Buckman
Diroval	Plüsstaufer
Delaphos	Isc alloys
Ferrinox	SNCZ
Halox	Lawrence industries
Hispafo	Colores Hispania
Heucophos	Heubach
Heucosil	Heubach
Jacor	CSF
K WHITE	Teikoku
MOLY WHITE	PMC
Nalzin	NL Chemical
Oncor	wmn 5
Novinox	SNCZ
Phosphinal	SNCZ
Phosphinox	SNCZ
Precor	CSF
Schieldex	Grace
sicor	BASF
Strontium chromate AT	Habich
ZEOLEX	Zeofinn Oy
Zinkphosphat	SNCZ
Zinkoxyd	Lehnm Voss
Zinkchromat	BASF
Wacor ZBP	Waardals

Tabella 2.2.2

Negli anni diversi articoli hanno mostrato che le proprietà del rivestimento è in relazione con il rapporto del volume dei pigmenti e dei riempitivi usati nella formulazione delle vernici e quello del volume del legante secco.

Possiamo definire CPV (concertazione del pigmento in volume), come la frazione volumetrica di pigmenti e riempitivi in unità di volume.

$$CPV = V_p / (V_p + V_L)$$

Dove: V_p = volume dei pigmenti e dei riempitivi; V_L = volume legante secco

Esiste un valore massimo della quantità di pigmenti che può utilizzata, questo valore è conosciuto come CPVC (concentrazione del pigmento in volume critica). Questo valore rappresenta il limite oltre il quale le proprietà del rivestimento cambiano drasticamente.

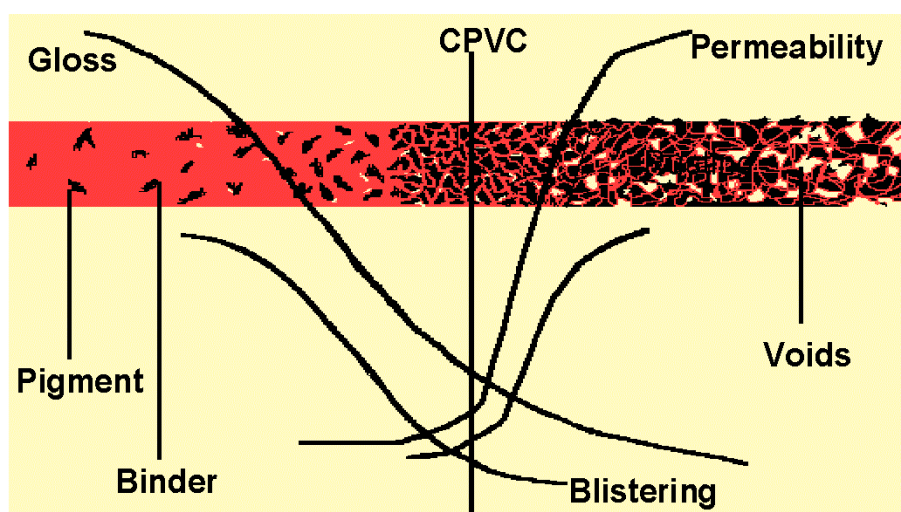


Figura 2.2.1: effetto del CPV sul rivestimento

Dalla figura sopra si evince che, sia la brillantezza e i blistering diminuiscono in prossimità del CVPC, mentre la permeabilità aumenta

I **riempitivi**, definiti anche cariche o inerti, conferiscono invece potere riempitivo (diluente minerale), durezza, resistenza all'abrasione, adesione, brillantezza, resistenza all'acqua, ecc.. Tale azione, in molti casi, viene esplicata attraverso l'allungamento del percorso di diffusione di ossigeno, acqua o altri agenti corrosivi, sono, infatti, composti da scaglie minutissime in sospensione nella vernice. La percentuale di utilizzo dei riempitivi, anche in considerazione del proprio basso costo, è spesso maggiore rispetto a quella dei pigmenti; diventa indispensabile, tuttavia, che presentino un'ottima adesione con la matrice che li ospita: in mancanza di tale proprietà,

infatti, le caratteristiche meccaniche del rivestimento potrebbero addirittura essere peggiorate dalla presenza del riempitivo. Un riempitivo molto utilizzato è il **talco** ($3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), silicato idrato di magnesio. In genere il silicato di magnesio non rappresenta il costituente principale: la composizione risulta notevolmente variabile in dipendenza dalla zona di estrazione. Abbinato ad esso, in diversi casi, è riscontrabile la calcite (CaCO_3), la magnesite (MgCO_3) oppure la dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), la silice o, ancora, silicati vari di calcio e magnesio. Grazie ad un elevato rapporto di forma, il talco, costituisce un efficace rinforzante ed il suo utilizzo determina un aumento del modulo elastico ed una maggiore resistenza al creep. È opportuno, tuttavia, prestare particolare attenzione alla fase della miscelazione: l'elevata superficie specifica potrebbe, infatti, provocare un infragilimento. Di largo utilizzo è anche **la mica**. Ha una struttura cristallina lamellare costituita da strati di ottaedri di SiO_5 e da un ottaedro di ioni Al^{+3} , Mg^{+2} , OH^- legati debolmente a strutture simili mediante cationi K^+ , Li^+ , Na^+ e Ca^{+2} .

Durante la macinazione del materiale, oltre alla riduzione della dimensione, avviene anche il distacco degli strati, diventando molto sottili ed ad elevato rapporto di forma conseguendo un elevato rinforzo ed una bassa resilienza. Per sfruttare al meglio le caratteristiche della mica è necessaria una bagnabilità elevata ad opera della matrice, e, pertanto, è consigliabile eseguire un trattamento superficiale della carica attraverso l'utilizzo di silani. La struttura lamellare consente, inoltre, un facile orientamento delle laminette che possono facilmente essere disposte parallelamente al substrato aumentando, grazie anche al proprio rapporto di forma, le proprietà di barriera alla permeazione degli agenti corrosivi.

Uno dei riempitivi migliori con riferimento alla propria resistenza chimica è la barite (**BaSO_4**): si tratta del più insolubile dei filler, resistente alle azioni di acidi e di basi e conferisce maggiore resistenza al rivestimento organico in quanto materiale duro. In taluni casi vengono utilizzate **cariche di forma sferica** di vetro (72% SiO_2 , 8% CaO , 14% Na_2O) con o senza trattamento superficiale. Presentano un basso rapporto superficie/volume, sono apprezzabili per la regolarità della superficie, per la loro bagnabilità da parte del polimero fuso, connessa, a parità di concentrazione, al minor aumento di viscosità della miscela. Infine le cariche a forma sferica contribuiscono ad

una riduzione delle tensioni interne e, se utilizzate cave, diminuiscono la conducibilità termica del rivestimento.

Fillers	Thixotropy	Matting agent	Wear resistance	Flame resistance	Electrical resistance	Conductivity	Decorative Effect
Kaolin	x						
Mica				x	x		
Tale	x	x					
Pumice			x				
Glass bead		x	x		x		x
Colloidal silica	x	x					
Calcite chalk			x				
Aluminium paste							x
Graphite						x	
Carbon black						x	
Aluminium powder				x		x	
Zinc powder							x

Tabella: 2.2.3

Gli **additivi** sono agenti che conferiscono alle vernici caratteristiche specifiche. I principali additivi sono:

- Agenti di cura, utili a migliorare le qualità di reticolazione;
- Agenti di flusso, necessari a modificare, in funzione dell'utilizzo della vernice, le caratteristiche del flusso della resina;
- Modificatori di lucentezza;
- Stabilizzatori per i raggi Ultravioletti;
- Plasticizzanti, utili ad aumentare la flessibilità del rivestimento;
- Anticongelanti, impiegati nelle vernici a base d'acqua;
- Agenti antibatterici
- Agenti atti ad aumentare la bagnabilità della resina rispetto ai pigmenti ed alle cariche.

I **solventi**, infine, sono usati per la riduzione della viscosità del rivestimento e per il controllo dell'essiccamento e del processo di cura. Un'opportuna regolazione del primo degli effetti citati è necessaria al fine di ottenere una buona dispersione dei pigmenti nella matrice polimerica ed una semplificazione nell'applicazione della vernice.

La scelta delle quantità e delle miscele risultanti è da tenere nella giusta considerazione per non inficiare le caratteristiche del rivestimento, come, ad esempio, una diminuzione delle proprietà di barriera o la separazione di fasi disperse che potrebbe essere dovuta alla presenza di una quantità di solvente maggiore di quella necessaria.

La presenza dei solventi, tuttavia, comporta un elevato ritiro durante l'essiccamento con conseguenti difetti superficiali e danni alla salute, per tali ragioni il loro utilizzo viene sempre più spesso sostituito dall'uso di vernici senza solventi organici (a base d'acqua o resine in polvere).

2.2.2 Rivestimenti organici in polvere

Le vernici in polvere si presentano sotto forma di polveri "fini", solide al 100%, totalmente esenti da solventi o diluenti, perché diverse sono le metodologie di applicazione e di reticolazione che esse subiscono e pertanto rappresentano la soluzione definitiva al problema delle emissioni in atmosfera. Sono una valida alternativa rispetto ai rivestimenti tradizionali (liquidi) in quanto, sicure e amiche dell'ambiente con un contenuto di (COV) composti organici volatili.

Di seguito vengono elencati i vantaggi che offrono i rivestimenti in polvere:

- Assenza di solventi
- Facili da applicare
- Condizioni lavorative pulite
- Sicure da usare e da conservare, nessun rischio di incendi
- Resistente alle graffi, abrasioni, ecc.

- Assenza o quasi di agenti inquinanti, 0% VOC

Possiamo distinguere due diverse tipologie di rivestimenti in polveri, a seconda del tipo di legante polimerico usato nella formulazione:

1. Termoisindurenti

- Epossidica
- Poliestere
- Acrilica

Le polveri termoisindurenti oltre al legante base sono presenti altri componenti che reagiscono con lo stesso; questi sono polimeri a basso peso molecolare ($< 2 \times 10^4$) contenenti gruppi funzionali reattivi; la formazione del film protettivo avviene, ad alte temperature, attraverso una reazione di reticolazione di questi gruppi funzionali che portano alla formazione di uno strato protettivo. Una volta che la reticolazione è avvenuta, non è più possibile fondere il rivestimento, conferendo così, al rivestimento alcune resistenze verso i solventi, durezza, ecc.

2. Termoplastiche

- Polietilene
- Polipropilene
- Nylon
- Poliesteri
- Polivinilcloruro

Sono costituite da polimeri ad alto peso molecolare formati da catene lineari o poco ramificate, non legate l'una con l'altra (ovvero non reticolate), è sufficiente quindi aumentare la temperatura per portarli ad uno stato viscoso e poterli quindi formare.

Generic Powder	Typical Properties	Typical Applications	Relative Cost
Hybrid	Very good chemical resistance	Water Heaters, Radiators Transformer covers, Office Furniture, Shelving	1 (least expensive)
Epoxy	Excellent chemical resistance & properties Poor exterior color/gloss retention	Metal Furniture, Auto Parts, Microwave Ovens, Shelving, Appliances	2
Polyesters	Good chemical resistance Very good mechanical properties & exterior color gloss retention	Automotive Wheels, Light fixtures, Above Ground LP Containers	3
Acrylic	Very good chemical resistance Poor flexibility	Oven Parts, Washing Machines, Aluminum Extrusions	4 (most expensive)

Tabella 2.2.2

2.2.3 Resine^[35-42]

Tra i rivestimenti organici le vernici a base epossidica sono quelle che trovano un sempre più largo impiego per la protezione di strutture in ambienti particolarmente aggressivi. La serie delle molteplici e poliedriche prerogative dei sistemi epossidici può articolarsi come in seguito indicato.

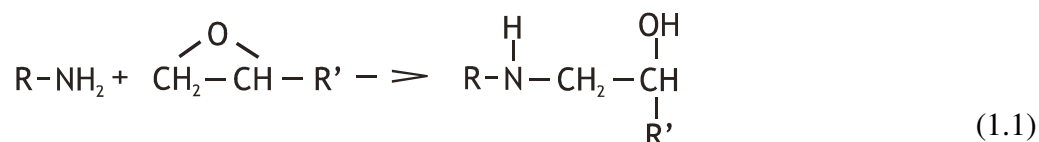
- Adesione su ferro o su acciaio sabbiato, ferro zincato, leghe leggere e vetro resine.
- Flessibilità, resistenza all'urto e all'abrasione.
- Resistenza agli agenti chimici.
- Compatibilità con altri polimeri .

Queste caratteristiche assicurano ottimi risultati in tutti i settori di applicazione, in effetti, tali prodotti dominano in ogni campo della protezione anticorrosiva per impianti chimici e industriali, nel settore navale e nella verniciatura delle carrozzerie industriali.

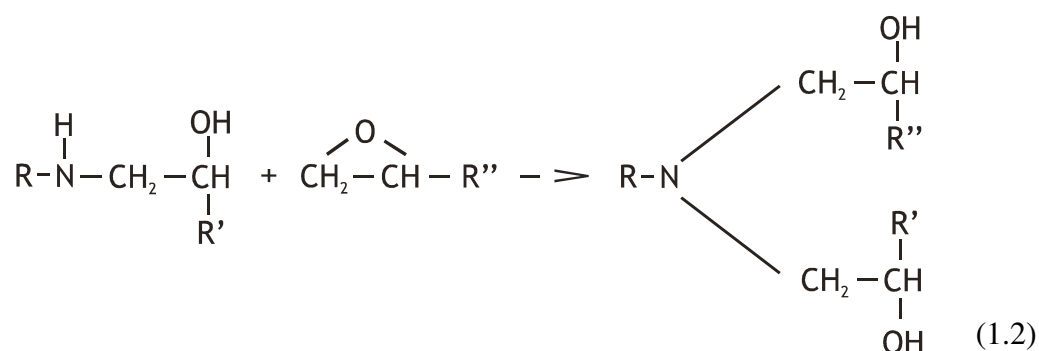
La storia commerciale delle resine epossidiche ha origine nel 1947, ma l'origine scientifica è del 1909, anno in cui il chimico sovietico Prileschajev scoprì che le olefine

possono reagire con un acido perossibenzoico per formare epossidi. Nel 1934 Schlack brevettò la formazione di un polimero ad alto peso molecolare attraverso la reazione di una ammina con un composto contenente più di un gruppo epossidico. Schlack ebbe l'intuizione di aumentare la durezza di queste resine con un'equivalente quantità di ammina, tuttavia non colse subito l'importanza di questa osservazione. Pochi anni dopo due scienziati Castan, in Svizzera, e Greenlee, negli Stati Uniti, lavorando indipendentemente l'uno dall'altro, giunsero a capire l'effettiva importanza delle resine epossidiche. Le ricerche di Castan erano rivolte a materiali per applicazioni mediche, nella fattispecie, che potessero essere utilizzate nella produzione di protesi dentarie, e pertanto, la ricerca mirava ad ottenere materiali di elevata durezza. Osservò, inoltre, che le resine oggetto del proprio studio dimostravano una notevole capacità di adesione a diversi supporti. L'approccio di Greenlee fu differente, ottenne resine di peso molecolare più alto ma utilizzando lo stesso processo.

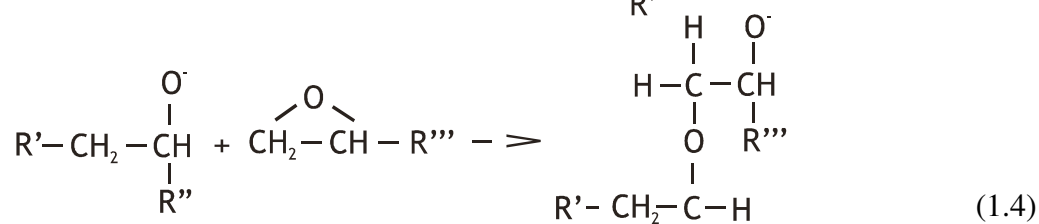
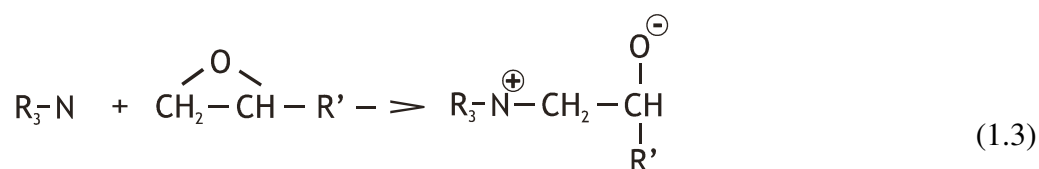
Il processo di cura per le resine epossidiche è basato sulla reazione tra un gruppo epossidico ed i gruppi amminici in una poliammide. Usando una ammina primaria come agente di cura, il primo stadio nel processo di cura è la formazione di un'ammina secondaria secondo la seguente reazione:



L'ammina secondaria così formata può reagire con un altro gruppo epossidico per formare un'ammina terziaria:



Questa ammina terziaria può continuare a reagire con un nuovo gruppo epossidico formando una rete tridimensionale attraverso le specie intermedie ioniche come descritto nelle seguenti reazioni:



Il processo di cura, la temperatura e la quantità di poliammide nella vernice, possono avere un effetto tremendo sulla struttura reticolata, e quindi sulle proprietà del rivestimento. La quantità di ammina necessaria a reagire con tutti i gruppi epossidici, corrisponde ad un'aggiunta dell'8,5% in peso della poliammide nell'eossido (composizione stechiometrica). Alla composizione stechiometrica, la polimerizzazione potrebbe essere assunta, in principio, per essere completata durante il ciclo di cura. Un basso contenuto di ammidie, oppure un alto contenuto, indirizza la struttura verso due strade. Il primo percorso, avviene in presenza di gruppi epossidici liberi che, in presenza di acqua, possono far sorgere idrolisi e quindi perdite di adesione della vernice al substrato metallico. Il secondo percorso si ottiene con un eccesso di gruppi amminici non reagiti che possono generare siti per legare parzialmente le molecole d'acqua. Allo stesso tempo, comunque, un eccesso di agenti curanti, bloccano l'estensione del reticolo, conducendo ad una struttura reticolare a basso peso molecolare. La cura effettuata alle alte temperature determina una struttura reticolata tridimensionale dovuta alle reazioni 1.2 ed 1.4, mentre la cura a basse temperature promuove una struttura monodimensionale dovuta alla reazione 1.1. Per cui le proprietà della resina, sono direttamente correlate alla struttura del rivestimento, ne consegue che lo schema di cura adottato e la quantità di agente di cura usato sono una questione di interesse in rapporto con le proprietà protettive di una resina epossidica.

Inizialmente l'impatto sul mercato delle resine epossidiche fu contenuto a causa degli alti costi di produzione, attualmente l'utilizzo è un compromesso tra le elevate prestazioni ed i costi alti.

Le caratteristiche delle resine epossidiche possono essere schematizzate come di seguito riportato:

Durezza: le resine epossidiche hanno durezza approssimativamente sette volte maggiore di quelle fenoliche. Questa proprietà può essere imputata alla distanza tra i punti di crosslinking e alla presenza di catene alifatiche.

Capacità adesive: la loro ottima adesione è conseguenza della polarità del gruppo idrossi-alifatico (C-OH) e del gruppo etero, presenti nella catena della resina iniziale e del sistema curato, polarità capace di instaurare forze di legame tra la resina e la superficie adiacente. I gruppi epossidici reagiscono creando legami chimici con la superficie, ad esempio metallica, nel caso fossero presenti idrogeni attivi.

Basso ritiro: le resine epossidiche differiscono da molti composti termoindurenti in quanto presentano un basso ritiro, minore del 2%, indice questo di un modesto riarrangiamento delle molecole durante la cura, determinando, in tal guisa, bassi sforzi residui.

Inerzia chimica: le resine epossidiche curate presentano una elevata inerzia chimica. Il gruppo etero, l'anello benzenico, e, quando è presente, il gruppo idrossilico-alifatico, sono praticamente invulnerabili all'attacco degli acidi e basi. Il denso impacchettamento della struttura conferisce, alle resine epossidiche, un'inerzia chimica elevata anche nei confronti di solventi.

2.3 Pretrattamenti superficiali^[43-46]

Affinché il rivestimento possa espletare al meglio la sua funzione protettiva, è necessario, prima dell'applicazione dello stesso, eseguire un pretrattamento della superficie. Il pretrattamento ha lo scopo sia di assicurare un'adesione perfetta del rivestimento e sia, attraverso l'introduzione, sulla superficie del metallo, di gruppi funzionali quella l'adesione e le proprietà del rivestimento.

I processi di pretrattamento possono classificati come segue:

- Pulizia della superficie
- Conversion coating (fosfatazione, cromatazione, ecc)

Il processo di pulizia rappresenta un passo fondamentale nell'intero processo di verniciatura. In modo da assicurare una perfetta adesione del rivestimento, tutte le impurità devono essere rimosse dalla superficie del substrato. Oli, polvere e ogni traccia di impurità devono essere eliminate, infatti, il grado di pulizia superficiale richiesto dai rivestimenti in polvere è molto più alto di quello richiesto dai rivestimenti liquidi. Con le vernice liquide, se una piccola quantità di olio o altro è presente sulla superficie, la vernice liquida è in grado di assorbirla, formando un emulsione senza pregiudicare l'adesione della stessa

Possiamo dividere i processi di pulizia in due categorie:

- Meccanici
 - Sabbiatura
 - Granigliatura
- Chimici
 - Alcalini
 - Acidi
 - Solventi

2.3.1 Sabbiatura E Granigliatura

È un processo meccanico mediante il quale, con l'azione combinata di aria e sabbia, viene eroso la parte superficiale del materiale, conferendo al materiale un aspetto rugoso.

La rugosità finale è funzione della grandezza della graniglia e dalla precisione del getto. Questo, viene utilizzato sia come processo di pulizia della superficie del metallo, che per conferire alla stessa una certa rugosità, in modo da aumentare l'adesione del rivestimento alla superficie.



Figura 2.3.1: Processo di sabbiatura

2.4 Applicazione del rivestimento^[43,47-49]

L'applicazione del rivestimento è una parte importante del processo dell'intero processo di formazione del rivestimento. Dalla corretta applicazione dello stesso, dipendono la maggior parte delle sue caratteristiche.

il rivestimento può essere applicato mediante uno dei tre metodi elencati:

1. Letto fluidizzato
2. Spray elettrostatico: Sistema corona
3. Spray elettrostatico: Sistema triboelettrico

Letto fluidizzato

Un letto fluidizzato è costituito da un letto di polveri che levitano grazie ad un flusso d'aria. Il letto fluidizzato è particolarmente adatto per manufatti che hanno dimensioni verticali relativamente ridotte come, cavi, fogli di metallo, tubi ecc.

Il substrato deve essere preventivamente riscaldato e poi immerso nel letto fluido, dove viene colpito dalle polveri che subiscono la stessa evoluzione del caso precedente.

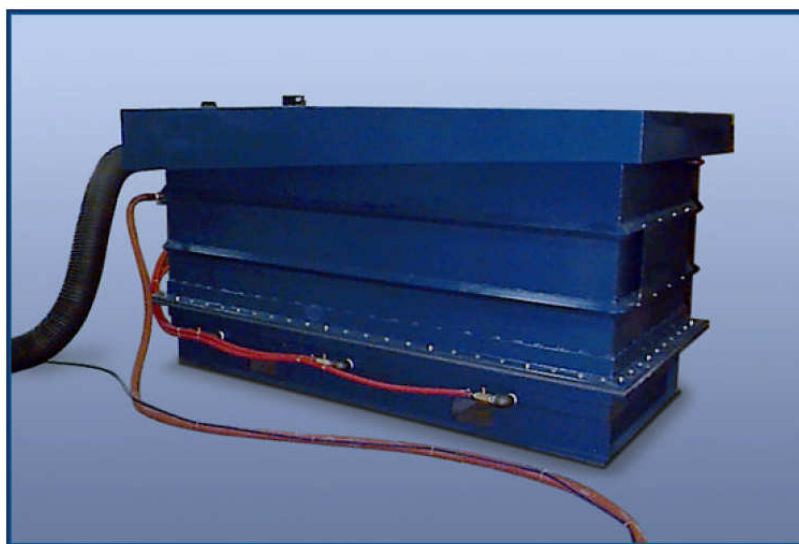


Figura 2.4.1: Un generico letto fluidizzato per l'applicazione del rivestimento

Spray elettrostatico: Sistema corona

Con questo tipo di processo si usano polarità negative in quanto producono più ioni e sono meno inclini alla formazione dell'effetto ad arco. Mentre le cariche positive sono molto più utilizzate con il sistema tribo e con certi tipi di materiali termoindurenti.

È il metodo più utilizzato per l'applicazioni delle polveri

Le polveri attraverso un getto di aria passano dal serbatoio di alimentazione nella pistola dove vengono appositamente caricate passando attraverso un sistema a corona.

La polvere viene trasportata sul manufatto da rivestire mediante una combinazione di forze elettrostatiche e aerodinamiche. Le polveri vengono proiettate verso il substrato da parte delle forze aerodinamiche (getto d'aria), poi le particelle di polvere in prossimità del substrato, in virtù della carica elettrica acquisita aderiscono al substrato creando un sottile strato di rivestimento.

La superficie del substrato, viene successivamente riscaldato in un forno dove le particelle di polveri vanno a formare un film continuo.

Questo tipo di processo permette di eliminare il fenomeno dell'overspray, ossia, una quantità eccessiva di polvere sul rivestimento, il quale viene poi raccolto e riutilizzato nell'apposito serbatoio di alimentazione.

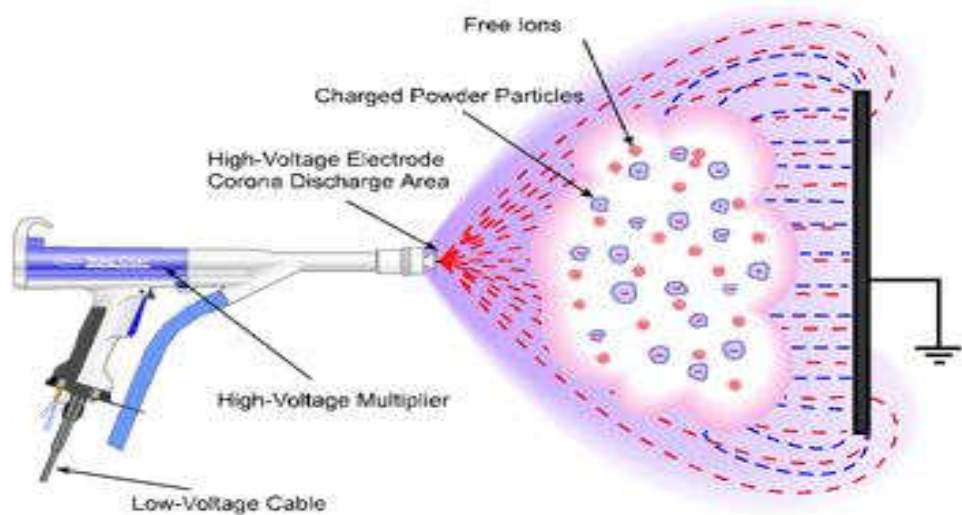


Figura 2.4.2: Schema di funzionamento del processo corona

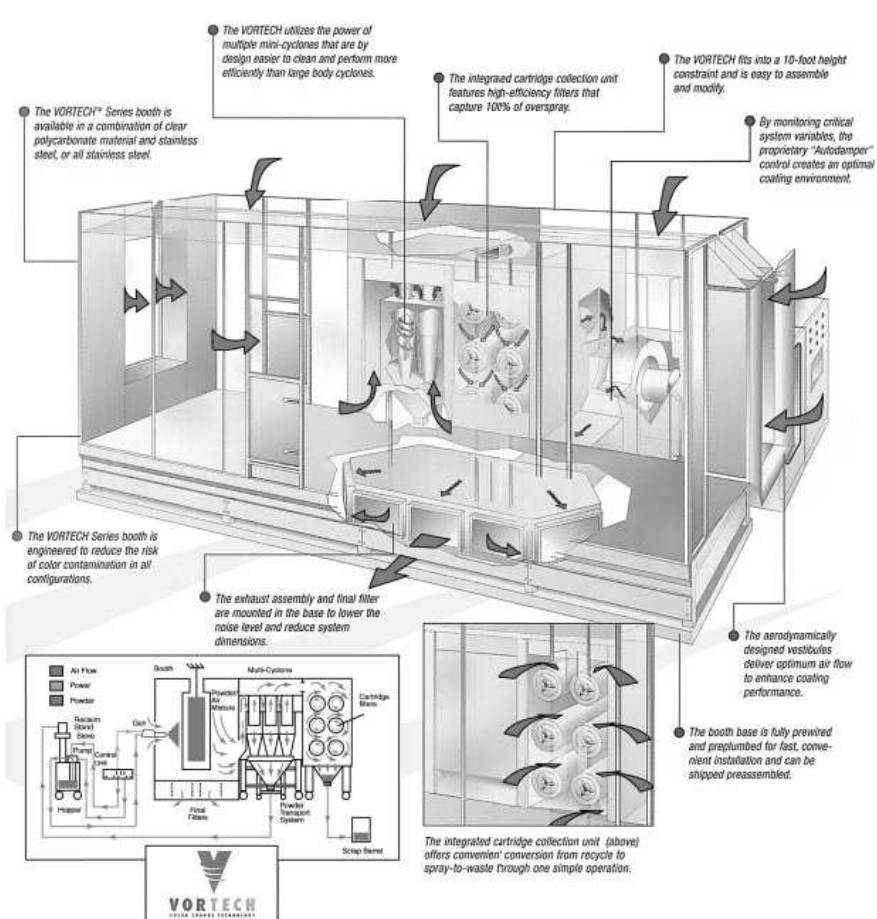


Figura 2.4.3: Generico schema di un sistema elettrostatico a polveri completo di cabina di aspirazione e raccolta delle polveri

- **Sistema triboelettrico:** le particelle di polvere a contatto tra loro ed accelerate all'interno di una pistola acquisiscono una carica elettrostatica per attrito o frizione.

In tutti e due casi, le polveri fondono depositandosi sul substrato metallico precedentemente riscaldato, fluisce e si compatta con altri granelli. Contemporaneamente ha inizio anche il processo di reticolazione che dura circa venti minuti, terminato il quale si provvede al raffreddamento ottenendo un rivestimento che garantisce già tutte le caratteristiche operative.

Per contro le polveri hanno alcune limitazioni: infatti, poiché la temperatura di reticolazione delle resine che si usano attualmente nelle polveri varia tra i 120°C ed i 260°C, molti materiali a base di legno e materie plastiche non possono essere ricoperte con questa tecnologia.

Altra limitazione risiede nel vincolo imposto dalla granulometria minima che non consente di raggiungere uno spessore minore di 12-15 μm .

BIBLIOGRAFIA

1. Jones, D.A., Principles & Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, USA, 1992.
2. Trethewey, K.R., Chamberlain, J., Corrosion for Science & Engineering, 2nd Edition, Longman Group Ltd, 1995.
3. Shrier, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., Corrosion, Metal/Environment Reactions, 3rd Edition, Volume 1, Butterworth-Heineman, Oxford, UK, 1994.
4. Fontana, M.G., Corrosion Engineering, 3rd Edition, McGraw-Hill International, Singapore, 1987.
5. Evans, U.R., The Corrosion & Oxidation of Metals, Butler & Tanner, London, UK, 1960.
6. Evans, U.R., An Introduction To Metallic Corrosion, 3rd Edition, Edward Arnold Publishing, London, UK, 1981.
7. Uhlig, H.H., Corrosion & Corrosion Control, John Wiley & Sons, New York, USA, 1971.
8. Tait, W.S., An Introduction To Electrochemical Corrosion Testing For Practicing Engineers & Scientists, ISBN 0-9660207-0-7, 1994.
9. Cottis, B., MSc Lecture Notes, Corrosion & Protection Centre, UMIST, Manchester, UK, 1999.
10. West, J.M., Basic Corrosion & Oxidation, 2nd Edition, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1986.
11. West, J.M., Basic Corrosion & Oxidation, 2nd Edition, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1986.
12. Shreir, L.L., Corrosion – Metal/Environment Reactions, Volume 1, Newness Butterworths, London, UK, 1963.
13. Atkins, P.W., Handbook of Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford UK, 1994.
14. Scully, J.C., The Fundamentals of Corrosion, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, UK, 1990.
15. Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria In Aqueous Solutions, 2nd Edition, NACE International, Houston, TX, USA, 1974

16. Townsend, H.E. Jr, Potential-pH Diagrams At Elevated Temperature For The Fe-H₂O System, Corrosion Science, Volume 10, pp. 343-358, 1970.
17. Brook, P.A., Potential-pH Diagrams At Elevated Temperatures, Corrosion Science, Volume 12, pp. 297-306, 1972.
18. R. Lambourne, editor. Paint and Surface Coatings, Theory and Practice. Ellis Horwood, 1993.
19. P. Pedferri. Corrosione e Protezione dei Metalli.
20. G.K.V.D. Wel, O.C.G. Adan, Prog. Org. Coat. 37 (1999) 1.
21. F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, Corros. Sci. 33 (1992) 1203.
22. Amirudin, D. Thierry, Prog. Org. Coat. 26 (1995) 1.
23. Walter, G.W. A critical Review Of The Protection Of Metals By Paint. Corrosion Science, 26, (1), 1986, pp 27-38
24. Leiheiser, H. , Jr. Corrosion Of Painted Metals – A Review. Corrosion, 38, (7), 1982, pp 374-383
25. Funke, W. How Organic Coating System Protect Against Corrosion. In: Polymeric Materials For Corrosion Control. Ray A. Dickie and F. Louis Floyd, Editors. ACS Symposium Series 322. Washington, DC 1986. Pp 222-228
26. Williams – Wynn, D.E.A. The Effect Of Chimica Composition Of Unpigmented Organic Coatings On The Corrosion Protection Of Steel. Part 1: Preparation Of Novel Coating Resins. Jocca, 7, (8), 1988, PP 241-245.
27. Geenen, F.M. Characterization Of Organic Coatings With Impedance Measurements. PhD Thesis, Delft University Of Technology, Delft, 1991.
28. G. Serroni Studio Della Resistenza A Corrosione Di Resine Epossidiche In Polvere, Tesi di Laurea Università di Napoli 2004-2005
29. Dickie, R.A. Paint Adhesion, Corrosion Protection, And Interfacial Chemistry. Progress In Organic Coatings, 25, 1994, pp 3-22.
30. De Wit, J.H.W. Inorganic And Organic Coatings. In: Corrosion Mechanisms In Theory And Practice. P. Marcus and J. Oudar, Editor. Marcel Dekker, New York, 1995. pp 581-628.
31. O'Reilly, M.W. Paint Formulation. In: Corrosion v.2 . Corrosion Control. Editors by L.L.Shreir. Newnesbutterworths. London. 1979. pp.15:10-15:23
32. Wienand, H. and Osterag, W., Fabre und Lack, 88, (1982), p. 183.

33. Svoboda, M., Progress in Org. Coatings, 12, (1984), p 251.
34. Epoxy Adhesive Formulations, Edward m. Petrie.
35. Epoxy Resins – Chemistry and Technology, Second Edition
36. Epoxy Resin Technology Bruins, Paul F. (ed)
37. Epoxy Resin Chemistry II Editor(s): Ronald S. Bauer¹ Volume 221
38. Polyfunctional Chelating Agents for Improved Durability of Epoxy Adhesion to Steel ANTHONY J. DENICOLA, JR. and JAMES P. BELL Chapter 6, pp 119-134
39. Fast Curing Epoxy-Episulfide Resin for Uses at Room Temperature Wenhsiong KU and James P. Bell Chapter 8, pp 153-169
40. Influence of Physical Aging on the Time-Dependent Properties of Network Epoxies and Epoxy-Matrix Composites ERIC S. W. KONG Chapter 9, pp 171-191.
41. Isothermal Cure Kinetics of an Epoxy Resin Prepreg GARY L. HAGNAUER, Bernard R. Laliberte, and David A. Dunn Chapter 12, pp 229-244
42. Water Dispersible Epoxy-g-Acrylic Copolymer for Container Coating JAMES T. K. Woo, Vincent Ting, J. Evans, C. Ortiz, G. Carlson, and R. Marcinko Chapter 15, pp 283-300.
43. Grainger, S., Blunt, J., *Engineering Coatings, Design & Applications*, 2nd Edition, Woodhead Publishing Ltd., Suffolk, UK, 1998.
44. Chalker, P.R., *Characterisation Of Coatings & Interfaces, Advanced Surface Coatings: A Handbook Of Surface Engineering*, ISBN 0-216-92899-0, 1996.
45. Atkins, P.W., *Handbook Of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1994.
46. Cirolini, S., Marchese, M., Jaccuci, G., Harding, J.H., Mulheran, P.A., *Proceedings Of The Symposium On Materials, Design & Analysis*, New Orleans, USA, 23-26 January, 1994.
47. Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance (Corrosion Technology) Philip A. Schweitzer P.E. (Author)
48. High-performance organic coatings Edited by A S Khanna, Indian Institute of Technology Bombay, India

49. Code of Practice for the Application of Coatings by Spraying Electrostatic
Powders – departement of Labour

CAPITOLO 3

MATERIALI, TECNICHE DI PROCESSO E DI CARATTERIZZAZIONE

Materiali, tecniche di processo di caratterizzazione

In questo capitolo, sono descritti i materiali utilizzati in questo lavoro di dottorato e le tecniche di processo e di caratterizzazione adottate per la preparazione delle miscele di nanocompositi. Nel seguente paragrafo è presente una descrizione dettagliata matrice presa in esame in questo studio di ricerca e dei filler utilizzati.

3.1 Introduzione e finalità del lavoro di tesi

L'azienda JannoneTubi srl, produttrice di tubi in acciaio, ha attivato un progetto di ricerca volto allo studio e alla realizzazione di un nuovo tipo di vernice in polvere a base poleolefinica per il rivestimento di tubi in acciaio.

Attualmente l'azienda opera sul mercato con vernici in polvere di tipo epossidiche con prestazioni non del tutto soddisfacenti, sia dal punto di vista delle proprietà anticorrosive, e sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche.

L'obiettivo che ci siamo posti in questo progetto di ricerca è la realizzazione di vernici in polvere a base poliolefinica adibita come rivestimenti di tubi in acciaio interrati.

La realizzazione di questo progetto sarà sviluppato attraverso le seguenti fase:

1. Ricerca bibliografica per l'individuazione e la messa a punto di nuove tecniche di processo .
2. Messa a punto in laboratorio, del processo di formulazione del nuovo rivestimento
3. Caratterizzazione fisico-meccanico e prove di corrosione della nuova formulazione.
4. Possibile, Scale-up del processo, dal laboratorio ad un impianto pilota.

3.2 Materiali

3.2.1 Il Polipropilene

Il polipropilene, PP, derivante dalla polimerizzazione del propilene, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, può presentare strutture di tipo diverso.

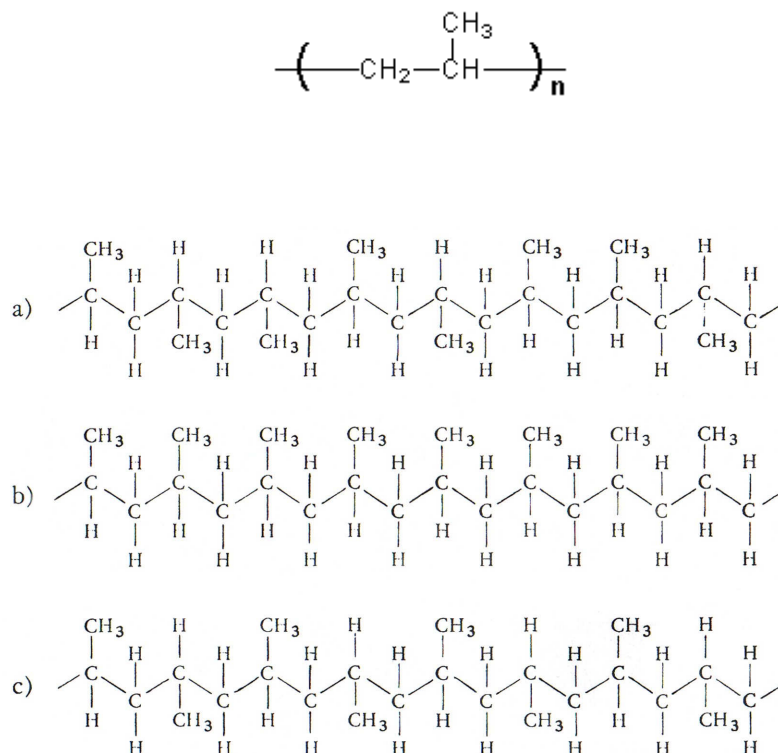


Figura 3.2.1.1: Strutture del polipropilene.

(a) atattico; b) PP isotattico; c) PP sindiotattico.

Se i gruppi metilici sono distribuiti a caso al di sopra o al di sotto della catena base degli atomi di carbonio, C (fig. II.1a), si ha il cosiddetto polipropilene atattico. Se, invece, i gruppi metilici si trovano tutti dalla stessa parte della catena base (fig.II.1b), si parla di polipropilene isotattico. Infine esiste una terza forma di polipropilene, il

sindiotattico, nella quale i gruppi CH₃ sono situati alternativamente al di sopra e al di sotto della catena degli atomi di carbonio (fig. II.1c).

La stereoregolarità delle catene polimeriche e, di conseguenza, la cristallinità del polimero, si riflettono in maniera significativa sulle sue proprietà fisico – meccaniche.

Il Polipropilene isotattico commerciale è noto sotto il nome di *moplen* e contiene modeste percentuali di polimero atattico (5%). Il polipropilene utilizzato in questo lavoro è il *Moplen HP 562N* prodotto dalla Basell.

Si riportano in tabella le principali caratteristiche termiche e meccaniche del PP isotattico:

CARATTERISTICHE	UNITÀ DI MISURA	VALORE
Peso specifico	[g/cm ³]	0.90 – 0.91
Temperatura di fusione	[°C]	166 – 170
Coefficiente di dilatazione termica (20°C-80°C)		1.5·10 ⁻⁴
Calore specifico	[cal/g°C]	0.46
Punto di rammollimento Vicat (5Kg carico)	[°C]	85
Modulo Elastico (a 23°C)	[N/mm ²]	1500 – 2000
Modulo di Taglio (a 23°C)	[N/mm ²]	700 – 900
Carico di rottura a trazione	[N/mm ²]	0.3 – 0.4
Allungamento a rottura	[%]	500 – 700
Rigidità flessionale	[N/mm ²]	12 – 16
Resistenza a flessione	[N/mm ²]	40 – 50
Rigidità torsionale	[N/mm ²]	460 – 500
Resilienza Izod (intaglio a 23°)	[KJ/m ²]	50
Resilienza Charpy (intaglio a 20°)	[KJ/m ²]	20
Durezza Rockwell		85 – 95

Tabella 3. 1: Caratteristiche termiche e meccaniche del PP isotattico

3.2.2. Anidride Maleica; Acido Acrilico; Dicumil Perossido

Tutti questi reagenti stata comprata dalla sigma Aldrich. Di seguito vengono elencanti le sue caratteristiche tecniche:

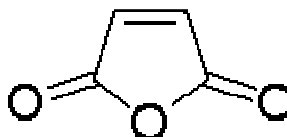


Figura 3.2.2.1: Anidride Maleica

Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	C ₄ H ₂ O ₃
Massa molecolare (u)	98.06 g/mol
Aspetto	cristalli bianchi
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	1.314
Solubilità in acqua	572g/l a 20 °C
Temperatura di fusione (K)	326 (53 °C)
Temperatura di ebollizione (K)	475 (202 °C)
Tensione di vapore (Pa) a 44 °C K	1,33 hPa

Tabella 3.2: Caratteristiche tecniche dell'Anidride Maleica

Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	C ₃ H ₄ O ₂
Massa molecolare (u)	72.06 g/mol
Aspetto	liquido incolore
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	1.051
Solubilità in acqua	Illimitata (20 °C)

Temperatura di fusione (K)	285 (12 °C)
Temperatura di ebollizione (K)	412 (139 °C)

Tabella 3.3: Caratteristiche tecniche dell'acido Acrilico

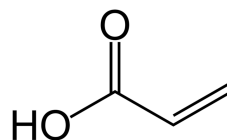


Figura 3.2.2.2: Acido Acrilico

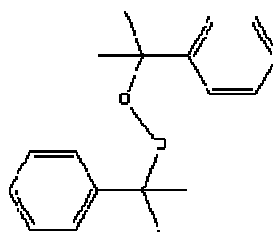


Figura 3.2.2.3: Dicumil Perossido (DCP)

Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	TiO ₂
Peso formula	79,90g/mol
Aspetto	solido cristallino bianco
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	3,90 (anatasio)
Solubilità in acqua	insolubile
Temperatura di fusione (K)	2.128 (1.855 °C rutile)
Temperatura di ebollizione (K)	~3.173 (~2.900 °C)

Tabella 3.3: Caratteristiche tecniche del Biossido di Titanio

3.3 Estrusione reattiva^[1-6]

Polietilene, polipropilene, fluoro polimeri^[7] e alcuni poliesteri termoplastici sono polimeri che possono essere utilizzati per questo tipo di applicazione. Il loro uso come legante di base in questo tipo di applicazioni, è molto limitato, limite dovuto alle sue caratteristiche non polari, che comporta una bassa adesione con il manufatto. Per superare questa mancanza le poliolefine vengono chimicamente modificata mediante un processo di funzionalizzazione denominato graffaggio.

Mediante questo processo, è possibile introdurre gruppi polari^[8] sulla catena principale del polimero come unita laterale (bendaglio) o come piccole ramificazioni laterali.

Il processo di graffaggio comporta un legame covalente delle specie, generalmente un monomero, sulla catena principale del polimero. I siti reattivi per il graffaggio possono essere generati mediante azione meccanica, mediante attivazione fotochimica (radiazioni UV) e mediante radiazione ad alta energia (radiazioni γ)^[9].

In letteratura sono descritti numerosi metodi per produrre polimeri graffati, allo stato fuso^[10-16], allo stato solido^[17,18], in soluzione^[19,20] e sistema redox^[21].

Il metodo più diffuso è il processo allo stato fuso spesso chiamato “reactive extrusion”. Il meccanismo di graffaggio, la percentuale di monomero graffato, la struttura della poliolefina finale, sono ampiamente influenzate dal metodo e dalle condizioni di reazione, come la temperatura, la pressione, il solvente, concentrazione, additivi, ecc.

In letteratura^[13,22-27] sono riportati numerosi articoli relativo al processo di graffaggio dell'anidride maleica sul polietilene, e sul polipropilene^[27-29].

L'anidride maleica è uno dei monomeri vinilici più usati per il graffaggio delle poliolefine. Il motivo può essere attribuito all'elevata reattività chimica dell'anidride, dovuto alla presenza del doppio legame carbonio-carbonio presente nell'anello dell'anidride.

Il processo di estrusione reattiva avviene in presenza di perossidi che generano dei siti attivi (radicali), e su questi siti avviene l'ancoraggio del monomero sulla catena principale del polimero.

Le reazioni di funzionalizzazione sono le seguenti:

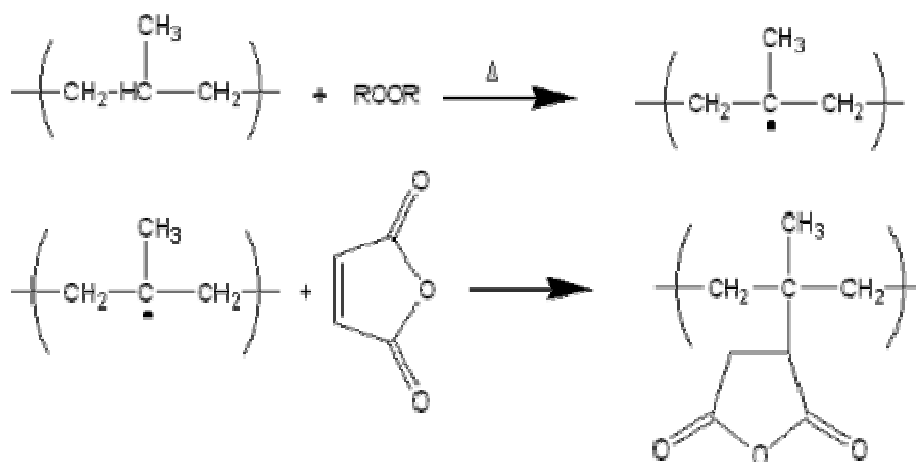


Figura 3.3.1: Reazione di graffaggio

I passaggi del processo di estrusione reattiva sono i seguenti:

- Fusione della poliolefina
- Aggiunta e miscelazione della monomero
- Aggiunta e miscelazione dell'iniziatore perossido al fuso
- Reazione dell'iniziatore con la catena polimerica
- Devolatilizzazione del residuo prodotto e dell'eccesso di monomero

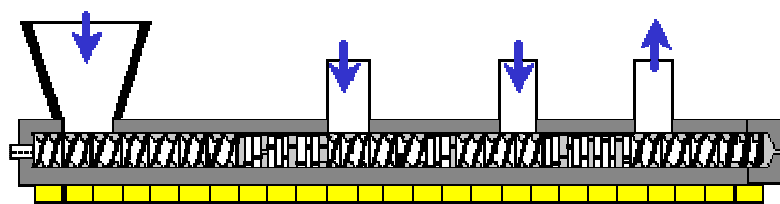


Figura 3.3.2: Schema del processo di estrusione reattiva

Questa tecnica è comunemente usata per promuovere l'adesione tra polimero non polari e polimeri o substrati polari.

La reazione di graffaggio è stata realizzata in laboratorio mediante un BRABENDER a doppia vite del diametro di 19.1 mm e L/D di 25.

Le condizioni di processo sono: profilo di temperatura per dell'estrusore è il seguente: 160-170-180-185-190-190-185-180-175 °C °C, rotazione delle viti 50 rpm; torque 10 Nmand;

Tutto il processo sarà effettuato sotto flusso di azoto, in modo da evitare che durante la formazione del radicale si leghi l'ossigeno presente nell'atmosfera invece dell'anidride maleica e dell'acido acrilico.

Sono state preparate diversi tipi di miscele una contenete polipropilene con il monomero anidride maleica e l'altra con il polipropilene e il monomero acido acrilico.

Il polipropilene è stato miscelato con l'anidride maleica (MAH) a diverse percentuali (3,5 e 10%) e l'1% Dicumyl perossido (DCP) e con l'acido acrilico con le stese percentuali (3,5 e 10%) e l'1% Dicumyl perossido.

Le miscele così ottenute sono state lavate con acqua calda in modo da rimuovere il monomero in eccesso non reagito e seccate sottopressione ad 80 °C per 16 h prima della caratterizzazione e successiva preparazione delle miscele polimeriche.

Profilo di temperatura	160-170-180-185-190-190-185-180-175 °C
Rotazione delle viti	50 rpm
Torque	10 Nmand

Tabella 3.3: setup estrusione reattiva

3.4 Preparazione delle miscele

Il primo passo per la preparazione dei nanocompositi è il processo di miscelazione. Questa tecnica è finalizzata all'additivazione di cariche in una matrice polimerica per il miglioramento di determinate proprietà del materiale. Le caratteristiche che si ottengono dipendono dalla natura e dalla quantità del componente che si va ad aggiungere al polimero, nonché dalla sua forma. Il processo di miscelazione ed estrusione è stato realizzato mediante l'utilizzo di un estrusore modello *Polylab Haake*, dotato di viti corotanti interpenetranti.

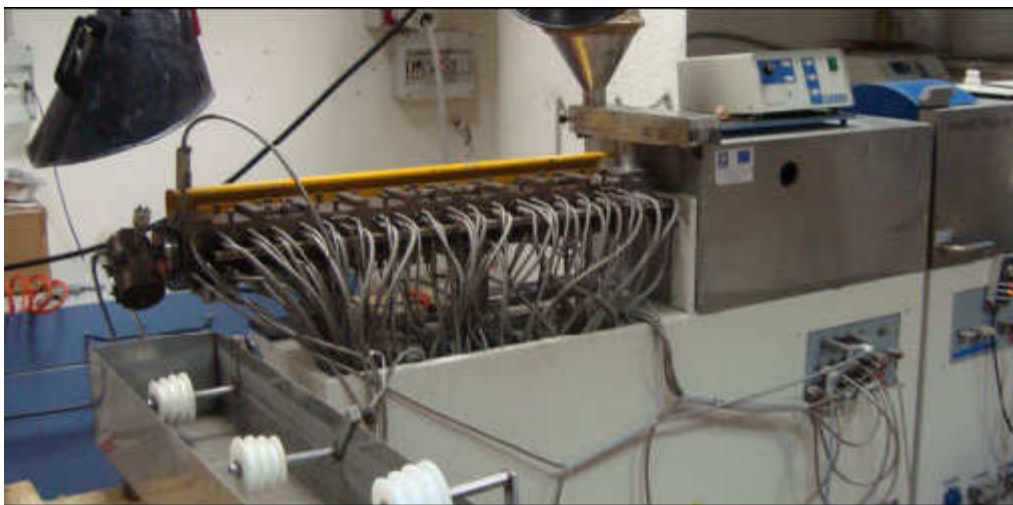


Figura 3.4.1: Estrusore bivite

Questo strumento è costituito da più stadi all'interno dei quali ruotano viti ad elica, che presentano in tre tratti filettature differenti dotati di elementi di taglio e miscelazione. Tali elementi dividono il flusso in filetti fluidi e ne alterano la direzione, provocando rimescolamento. Gli stadi in totale sono dieci e presentano temperature diverse. I primi quattro stadi si trovano ad una temperatura di 160°C, il quinto a 180, quindi 185-190-190-185-180, ed infine c'è il Die che si trova a 173°C. Le zone di miscelazione si trovano rispettivamente tra terzo e quarto stadio, tra il sesto ed il settimo, e l'ultimo tra l'ottavo ed il nono. Il Die presente è un *Rod Die*, capace di estrudere il materiale in maniera filiforme, “*a spaghetti*”. La tramoggia di carico del materiale si trova sul quinto stadio ed è regolata da un *Metering Feder*, un piccolo

cilindro in cui ruota una vite, che ha il compito di immettere il materiale all'interno dell'estrusore in maniera continua e costante.

L'estrusione è stata effettuata ad una velocità di shear (50 rpm) e con una velocità della vite del dosatore di 35 rpm. Il profilo di temperatura scelto è riportato in tabella. All'uscita dell'estrusore il materiale è stato raffreddato in acqua e pelletizzato.

Il polipropilene modificato è stato immesso nell'estrusore ed è stato aggiunto il 10% in peso di biossido di titanio in polvere. A fine processo è stato ottenuto una miscela di polimero caricato al 10% che viene poi pelletizzato.

3.5 Determinazione percentuale di monomero

In chimica con il termine valore acido o numero di acidità è definito la quantità di idrossido di potassio (KOH) in milligrammi necessario a neutralizzare un grammo di sostanza chimica. Il numero acido è la misura della quantità di gruppi acidi carbossilici presenti in un composto chimico.

Lo possiamo definire come la quantità espressa in milligrammi di idrossido di potassio necessario a neutralizzare la quantità di acidi contenuti in un grammo di campione.

$$\text{acid value (Z)} = \frac{56.1 \times A \times 0.1}{B} \times 100$$

Dove A è il volume di soluzione di idrossido di potassio consumata, B il peso del campione analizzato.

$$\text{acid equivalent (M)} = \frac{56.1 \times 1000}{Z}$$

$$\text{grafting (wt.\%)} = \frac{58}{M - 58} \times 100$$

La percentuale di campione graffato durante il processo di estrusione è stato calcolato sciogliendo 0.5 g di campione in 40 ml di Dicloro Benzene caldo (DCB) e tritato con una soluzione di NaOH usando come indicatore blu di timolo. La soluzione di NaOH è stata standardizzata con acido benzoico^[26].

3.6 Spettroscopia infrarossa ^[31,32]

La spettroscopia IR si basa sul principio dell'interazione delle onde elettromagnetiche (in questo caso delle onde appartenenti al campo infrarosso) con la materia. In particolare, le radiazioni IR interferiscono con i legami interni alla molecola ovvero con i legami fra i vari atomi e dei gruppi funzionali della molecola.

I legami sottoposti alle radiazioni assorbono energia che permette loro dei movimenti. L'assorbimento di energia produce una variazione dell'intensità della radiazione che viene registrata poi dal detector. Ogni tipo di legame fra atomi e ogni gruppo funzionale ha un assorbimento a una precisa lunghezza d'onda dell'infrarosso: quindi, da tali assorbimenti specifici si possono ricavare informazioni sui componenti della molecola e cercare di risalire ai componenti del campione.

Gli atomi che fanno parte di un legame possono muoversi sul piano o fuori dal piano dando luogo a differenti assorbimenti. Due atomi legati ad uno centrale, inoltre, possono avvicinarsi ed allontanarsi, muoversi in due direzioni opposte fuori dal piano oppure ruotare su se stessi.

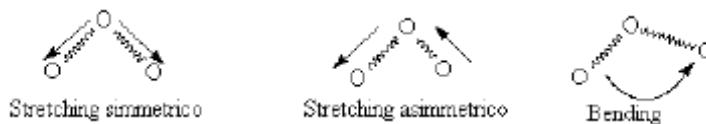


Figura 3.6.1 - Moti di stretching e di bending in legami atomici.

In particolare si definiscono moti di **stretching** tutti quelli che comportano la variazione della lunghezza del legame e **bending** tutti i moti che comportano la variazione dell'angolo di legame. La scansione effettuata da uno spettrofotometro si estende da 3800 a 200 cm^{-1} . Lo spettro infrarosso si divide in tre zone principali: la prima parte dello spettro (da 3800 a 1300 cm^{-1}) detta zona dei gruppi funzionali comprende le bande d'assorbimento dovute agli stiramenti dei legami (stretching). La seconda parte (da 1300 a 650 cm^{-1}) è detta zona delle impronte digitali o "finger printing", difficile da interpretare e caratteristica di ogni singola molecola.

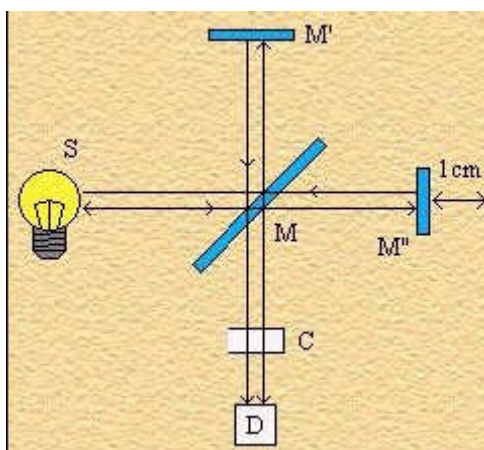
La terza ed ultima zona (da 650 a 200 cm^{-1}) detta zona del lontano IR comprende i legami di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi d'idrogeno e vibrazioni di scheletro.

Per l'eventuale riconoscimento di sostanze incognite nei campioni ci si può basare su tabelle che riportano le bande di assorbimento dei gruppi funzionali e delle vibrazioni degli atomi oppure si confronta lo spettro in esame con uno spettro di riferimento, in cui il campione non è altro che la presupposta sostanza incognita pura.

Nello spettrometro a trasformata di Fourier viene utilizzato l'interferometro di

Michelson il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame. Quest'ultimo è trasformato dal calcolatore collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante trasformata di Fourier.

Una sorgente luminosa S emette un raggio nel campo dell'IR;



tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente M (beam splitter) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso M' ed un 50% ad uno specchio mobile M''. I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore D. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore congiunti essi hanno fatto un diverso cammino ottico: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi alla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo d'interferenza (interferogramma) che contiene in se le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.

La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda. Lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento.

Lo strumento usato è uno spettrofotometro THERMO NICOLET. Il campione viene preparato nel seguente modo: vengono pesati circa 100 mg di KBr (il sale di KBr viene preventivamente essiccato alla temperatura di 105°C per 12 ore, per eliminare tutta l'umidità presente e successivamente raffreddato e conservato in essiccatore) e trasferiti in un mortaio di agata il campione viene polverizzato accuratamente nel mortaio, allo scopo di prevenire fenomeni di diffusione della luce e distorsioni delle bande. Il tutto si trasferisce nello stampo, si comprime alla pressione di 10-12 ton per un tempo di 4-5 minuti, dopo di che si stacca e si recupera la pastiglia che dovrà apparire trasparente ed omogenea.

Allo spettrofotometro viene fatta fare una prima acquisizione di un bianco (costituito da KBr + solvente utilizzato) background, in seconda fase si procede all'acquisizione dei diversi campioni, in questo modo in maniera automatica vengono sottratti tutti gli assorbimenti e le eventuali interferenze che non riguardano il campione.

La spettroscopia ad infrarossi è stata impiegata come ulteriore strumento di indagine, per la verifica dell'effettiva reazione di graffaggio del monomero sulla catena polimerica nonché, come altrettanto metodo di indagine per la determinazione del numero di acidità presente del campione.

Mediante l'analisi dell'intensità dei picchi di assorbimento relativi gruppo carbossilico, circa 1780 cm^{-1} , oltre che confermare la presenza del gruppo carbossilico

graffato al polipropilene, è stato possibile calcolare la percentuale di monomero graffato^[33]

3.7 Calorimetria differenziale (DSC)

Calorimetria differenziale^[34-36] Nello studio di un sistema di rivestimenti di tipo polimerico è utile conoscere le modifiche che avvengono quando questo sistema viene sottoposto ad un riscaldamento.

I cambiamenti al riscaldamento costituiscono un aspetto essenziale della maggior parte dei processi chimici. La tecnica più comunemente utilizzata per analizzare le trasformazioni al riscaldamento è la tecnica di calorimetria differenziale a scansione (DSC) che misura le temperature ed i flussi termici associate con le transizioni nel materiale.

Tali misure forniscono informazioni qualitative e quantitative circa i cambiamenti fisici e chimici nel provino in esame, includendo processi esotermici ed endotermici oppure cambiamenti nella capacità termica.

L'apparato di misura prevede la presenza di due contenitori in alluminio uno dei quali contiene piccole quantità del campione da analizzare e l'altro viene considerato di riferimento. Entrambi i contenitori sono posizionati al di sopra di un riscaldatore.

Il tutto prevede un collegamento ad un computer attraverso il quale si riesce a regolare il range di temperatura di interesse ed a gestire la prova. La scansione avviene con una velocità che in genere è fissata in 10°C per minuto. In figura 3.7.1 è schematizzato l'apparato:

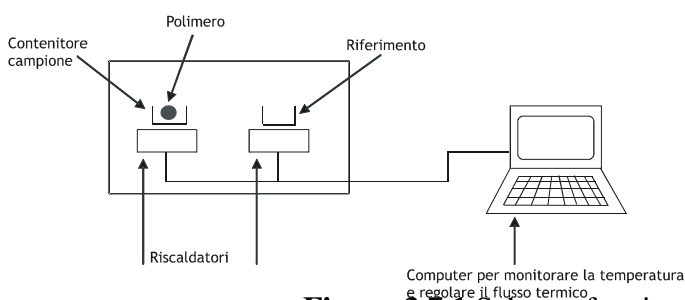


Figura 3.7.1 Schema funzionamento DSC

Il sistema di misura prevede che venga fornita una certa quantità di calore al provino in esame che modificherà la propria struttura al fine di uniformare la temperatura a quella del riferimento.

L'output di queste misure è un grafico che mostra la differenza di calore dei due riscaldatori ad una certa temperatura in funzione della temperatura.

Dall'andamento di questo tipo di grafico si possono trarre le informazioni che permettono di discriminare le proprietà del polimero.

Capacità termica

Dal grafico in output possiamo determinare la capacità termica del polimero. Infatti, l'apparecchiatura fornisce il calore assorbito dal polimero in funzione della temperatura.

Supponendo che il grafico abbia la forma in figura 3.7.2:

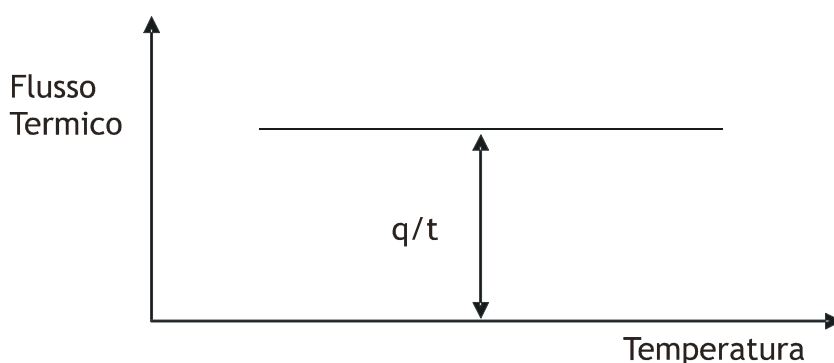


Figura 3.7.2 Diagramma del Flusso termico in funzione della temperatura

A partire dal valore del flusso termico si può determinare la capacità termica del provino tenendo conto della velocità di scansione:

$$\text{heat flow} = q/t \quad (3.7.1)$$

$$\text{heating rate} = \Delta T / T \quad (3.7.2)$$

Da queste due informazioni si può ricavare quello che ci interessa e cioè la capacità termica:

$$C_p = (q/t) / (\Delta T / T) = q/\Delta T \quad (3.7.3)$$

Temperatura di transizione vetrosa

Dalle misure DSC è possibile ottenere molte altre informazioni ed in particolare si può risalire alla temperatura di transizione vetrosa che è una specifica caratteristica dei polimeri.

In particolare tale temperatura rappresenta la temperatura alla quale il polimero presenta un rammollimento.

Per vedere come è possibile ricavare questa informazione si può vedere il disegno in figura 3.7.3:

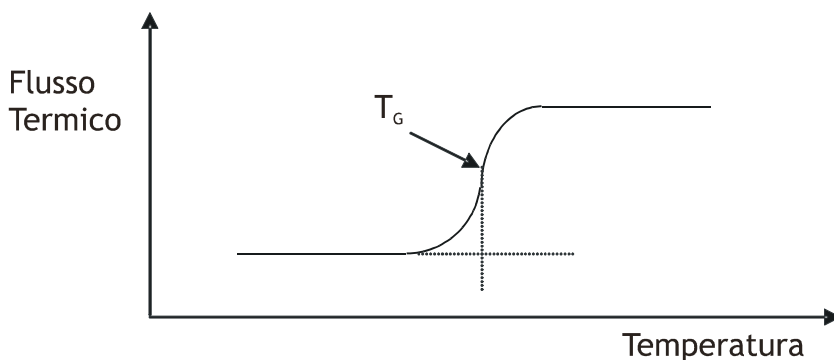


Figura 3.7.3 Rappresentazione della Temperatura di transizione vetrosa

La temperatura di transizione vetrosa rappresenta un punto di flesso nell'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura e nel corso del tempo di esame in genere è la prima trasformazione che avviene nel sistema. Infatti al riscaldamento ciò che avviene è una mobilitazione delle molecole costituenti il polimero che assumono quindi la consistenza di un vetro riscaldato.

Cristallizzazione

È un'ulteriore informazione che può essere ricavata dall'esame del grafico di output è la temperatura di cristallizzazione del polimero.

Quando un polimero raggiunge la temperatura di transizione vetrosa risulta dotato di grande mobilità e quindi si muove e si contorce e non riesce a stare fermo in una stessa posizione per un tempo molto lungo.

Quando si raggiunge la temperatura giusta il polimero ha assorbito una energia sufficiente perché si possa muovere in un'organizzazione ordinata (cristallo).

Quando il polimero si trova in queste condizioni tende a cedere calore e quindi nell'output dello strumento si vede un picco verso il basso perché il computer non deve fornire calore per uniformare le temperature dei due alloggiamenti sul riscaldatore.

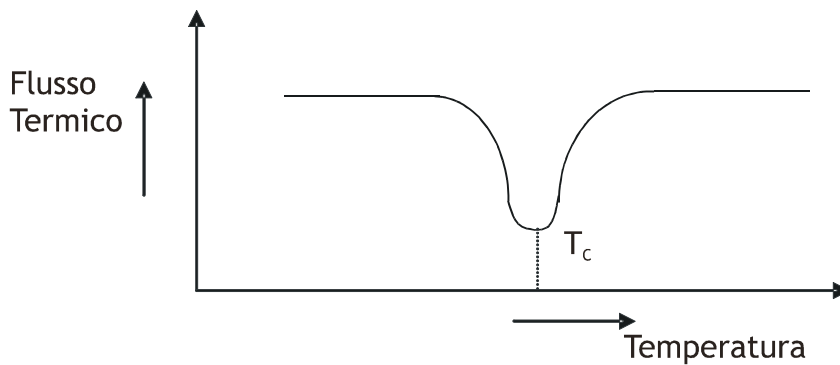


Figura 3.7.4: Rappresentazione della cristallizzazione

La temperatura corrispondente al punto più basso del diagramma è comunemente considerata come la temperatura di cristallizzazione del polimero o T_c .

L'area sottesa al picco può dirci l'entità dell'energia latente di cristallizzazione del polimero ed in particolare ci assicura che il polimero effettivamente cristallizza.

Se avessimo avuto come campione un polimero amorfo al 100% come ad esempio il polistirene atattico il picco non si sarebbe visto perché tale polimero non cristallizza.

Dalla direzione del picco (se verso il basso o verso l'alto) si determina se una trasformazione è esotermica oppure endotermica (nel caso della cristallizzazione la trasformazione è di tipo esotermico).

Fusione

La fase chiamata fusione è la trasformazione che avviene quando il polimero viene riscaldato fino ad una temperatura inferiore della T_c .

Quando il polimero cristallino fonde assorbe calore e quando raggiunge la temperatura di fusione crea un picco verso l'alto fino a che tutti i cristalli non sono fusi.

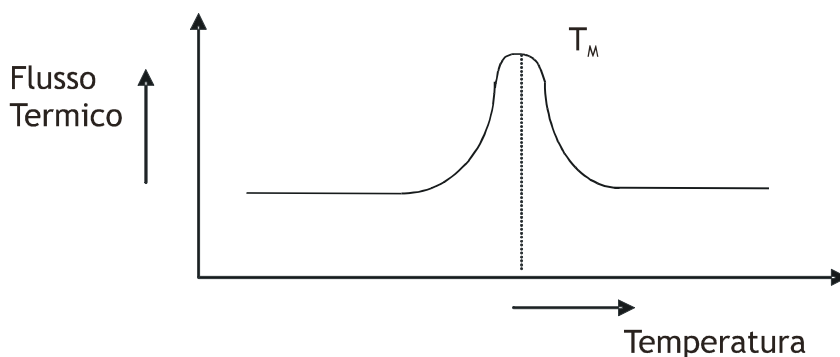


Figura 3.7.5: Rappresentazione della fusione

Anche in questo caso è possibile definire l'energia associata con la trasformazione misurando l'area del picco.

Nello specifico delle misure che sono state effettuate sui campioni di acciaio zincato e rivestito si è discusso della possibilità che un mancato completamento della reazione di cura (che fa in modo che tutti i gruppi reattivi del polimero siano resi inattivi), potesse determinare un deterioramento del rivestimento in tempi brevi.

Dall'analisi dei dati di una misura calorimetrica si possono vedere in genere temperatura di transizione vetrosa e il picco di fusione del polimero e può accadere che se la reazione di cura non è completa, la vernice solidifica al successivo raffreddamento e la solidificazione può non dare origine ad un rivestimento completamente compattato.

Quando viene effettuata la misura di impedenza è possibile che la risposta in frequenza fornisca lo spettro tenendo conto solo dello stato di solido risultante dal processo di riscaldamento e successivo raffreddamento.

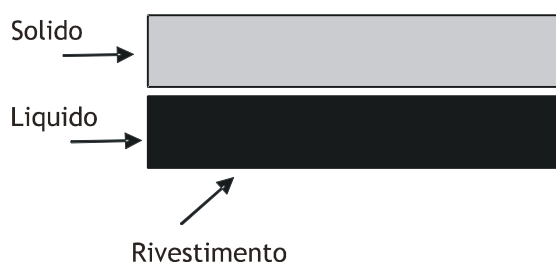


Figura 3.7.6: Rappresentazione del rivestimento

Quando si trova rispondenza tra l'eccessivo residuo di cura e una scarsa prestazione del rivestimento probabilmente dipende dal fatto che lo strato di vernice che è rimasto allo stato liquido è superiore a quello dello strato solido.

La temperatura di fusione delle miscele polimeriche è stata determinata mediante un DSC della TA Instruments, Modello Q 100. Il metodo utilizzato è un doppio scan di temperatura con raffreddamento controllato. Il range va da -30 a 200 °C mediante due rampe di riscaldamento di 10 °C/min ed una di raffreddamento di 20 °C/min.

3.8 Termogravimetrica

E' una tecnica che permette di monitorare in continuo la massa di un campione quando questo viene sottoposto ad un incremento di temperatura programmato, in atmosfera controllata.

In genere, un apparato per misure di questo tipo consiste in una elettrobilancia munita di controller, una camera di riscaldamento dotata di un sensore di temperatura ed un elaboratore con relativo sistema di visualizzazione ed acquisizione dati; l'apparecchiatura è progettata in maniera da effettuare misure molto precise, registrando la continua perdita di peso del campione.

Operando in atmosfera controllata, si evitano gli effetti di rumore nella misura dovuti ai moti convettivi che si generano nel forno ed i conseguenti effetti di galleggiamento: questi sono causati dalla variazione di densità delle sostanze gassose che si separano dal campione a seguito della sua degradazione; inoltre, particolare attenzione deve essere rivolta alla composizione della fase gassosa, al fine di evitare la presenza di sostanze che possono influenzare il processo di degradazione.

Infine, bisogna garantire che le sostanze volatili, che inizialmente sono rilasciate dal campione, non condensino sulla bilancia porta campioni.

Lo schema di funzionamento della TGA è proposto nella figura . Questo tipo di analisi sono, di solito, condotte o in atmosfera di azoto, per creare un ambiente inerte, o in aria, per realizzare un ambiente reattivo.

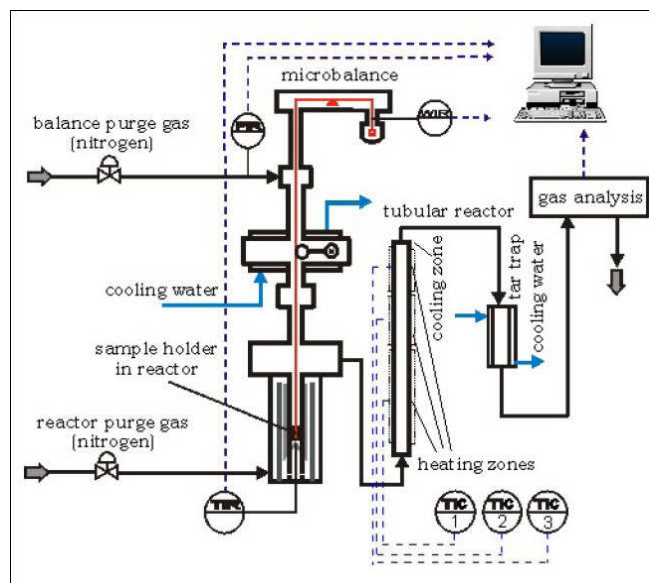


Figura 3.8: Schema di una TGA

L'effettiva percentuale di ossido di titanio presente nelle diverse miscele polimeriche è stata misurata mediante il modello *TGA Q5000* della *TA Instruments*, mostrata nella figura, con una temperatura di scansione di 10 °C/min in atmosfera di azoto fino alla temperatura di 600 °C.

3.9 Microscopio elettronico a scansione (SEM)^[37,38]

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici.

Il fascio non è fisso ma viene fatto *scandire*: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai **5 nm**. L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione dei secondari.

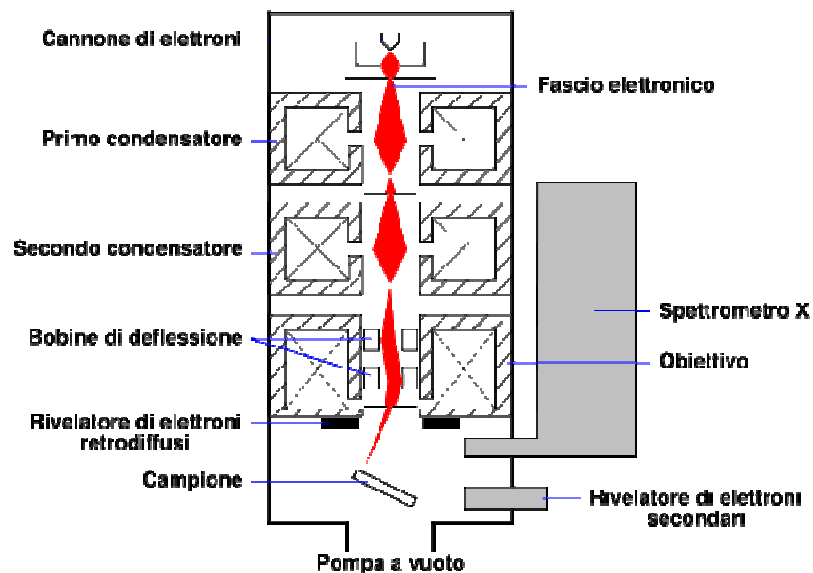


Figura 3.9.1: Schema di un SEM-EDX

Gli altri segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio sono: elettroni riflessi (fenomeno di *backscattering*), elettroni *channelling*, raggi X, catodoluminescenza, correnti indotte dal fascio e per alcuni tipi di campioni, anche elettroni trasmessi. Questi segnali possono essere rivelati da appositi rivelatori/apparecchiature e sono usati in numerose tecniche di misura: catodoluminescenza, EBIC, spettroscopia EDX (energy dispersive X-ray microanalysis), channelling patterns, ecc.

La microstruttura dei campioni, esposti e non ai test di nebbia salina, sono stati osservati mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) con l'aggiunta del (EDX) Energy Dispersive X-ray , che ci permette di determinare la misura dello spessore del rivestimento e di determinare, soprattutto la presenza di materiali estranei, esempio la presenza di cloro penetrato attraverso il rivestimento a seguito dell'esposizione alla nebbia salina.

Il campione da analizzare viene sezionato ed immerso in una resina araldite e un hardener con rapporto di 10:1 e lucidato. Il campione così ottenuto viene poi rivestito da un sottile strato di carbonio, in modo da rendere il campione.

3.10 Misure di adesione^[39]

I rivestimenti organici giocano un ruolo fondamentale come rivestimenti protettivi dei metalli nei confronti dell'ambiente esterno, e rappresentano uno dei metodi più efficaci, specialmente in ambienti aggressivi .

Questi rivestimenti, agiscono come barriera protettiva in modo da ridurre la velocità dei fenomeni corrosivi, quindi si rende necessario conoscere la forza di adesione tra il substrato e il rivestimento.

Ci sono tre differenti tipi di per misurare la resistenza di adesione del rivestimento:

- cross-cut test
- scrape test
- pull-off

Le misure di adesione sono state effettuate mediante il pull-off test seguendo la normativa ASTM D7234 - 05 Standard Test Method for Pull-Off Adhesion Strength of Coatings on Concrete Using Portable Pull-Off Adhesion Testers.

Lo scopo di questo test è quello di misurare la tensile strength del rivestimento.

Al rivestimento da analizzare viene incollato un Dolly mediante opportuna colla, che differisce da rivestimento a rivestimento. Il rivestimento sarà soggetto ad una forza crescente finché non si verificherà il completo distacco dello stesso dal substrato.



Figura 3.10.1: Dolly

Lo strumento utilizzato è un PosiTest Adhesion Tester, figura



Figura 3.10.2: PosiTest Adhesion

Per ogni campione, sono stati effettuati cinque prove e la media finale, rappresenta la forza di adesione del rivestimento.

3.11 Test Di Esposizione – Nebbia salina^[40]

Le proprietà anticorrosive del rivestimento sono stati valutati mediante prove di esposizione prolungata quali., come la nebbia salina.(ASTM B117).

E' la tecnica tradizionale di misura della corrosione, risalente al 1914, e tuttora la piu' diffusa: permette diversi tipi di simulazione ambientale compresa l'azione di gas corrosivi (piogge acide).

Creano un clima carico di sale e di umidità, spesso con temperatura elevata. I campioni posti al loro interno sono esposti continuamente ad un ambiente altamente salino e corrosivo. Le prove ambientali rappresentano uno degli strumenti più efficaci per prevedere il comportamento dei materiali nelle condizioni più estreme, o più semplicemente, in condizioni climatiche diverse da quelle in cui i materiali vengono impiegati abitualmente.

Il vano di prova è costituito da una vasca termostatica a mantello in vetroresina, resistente agli acidi e agli alcali, chiusa da un coperchio in plexiglas o a spiovente per evitare gocciolamenti sul provino secondo le norme prescritte. La regolazione avviene tramite microprocessori con impostazione digitale dei valori e indicazione digitale del valore reale e del valore nominale. In un vano separato sono situati gli impianti di riscaldamento e di umidificazione e il serbatoio della soluzione salina.

Per effetto di una corrente di aria compressa, controllata da un flussimetro, inviata direttamente o attraverso il sistema d'umidificazione, la soluzione salina viene aspirata dal serbatoio di scorta e inviata all'ugello di nebulizzazione. Il livello del liquido nel serbatoio della soluzione salina e nell'umidificatore viene controllato da valvole di controllo.

Per le prove umidostatiche in saturazione, nel vano di prova a scarico chiuso viene introdotto un piccolo strato d'acqua che viene poi riscaldata dal fondo. La stessa attrezzatura può essere impiegata per prove cicliche di corrosione applicandovi un dispositivo automatico per l'impostazione e la regolazione dei tre componenti, nebbia salina, acqua di condensa e clima normale, scegliendo l'ordine, la durata e il numero di cicli di prova.

Problemi connessi con l'uso della nebbia salina

- I campioni da valutare devono essere numerosi e comunque in numero sufficiente e tale da permettere una valutazione statistica dei risultati ottenuti.
- Il tempo impiegato per la valutazione dei provini è estremamente lungo raggiungendo talvolta i due o tre mesi.
- La valutazione dei risultati ottenuti è soggettiva.

La necessità di procurare delle incisioni sul provino per accelerarne il deterioramento introduce spesso variabili non controllabili che rendono estremamente difficile la valutazione dei risultati



Figura 3.11.1: Camera per le prove in nebbia salina

Due set di campioni sono stati esposti ad una nebbia salina per 1500 ore. Ogni set di campione è formato da due gruppi, uno con provini in cui sono stati praticati un taglio longitudinale di circa 4 mm sul rivestimento, in modo che il metallo del substrato venga in contatto con la nebbia salina e l'altro integro.

Soluzione	5% NaCl in accord con ASTM B117
Temperature	35 °C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)
Spray cabinet	Salt Fog System: COAO67, C & W Specialist Equipment
Tempo di esposizione	1500 ore
Condizionamento	72 ore a 23 °C. ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) and 50% RH($\pm 5\%$)

I campioni di dimensione di 150mm x 100mm x 1,5mm, preventivamente sabbiati e verniciati mediante pistola elettrostatica con due diversi tipi di rivestimenti, uno con polipropilene graffato con acido acrilico (PP-g-AA) e l'atro con polipropilene graffato con anidride maleica (PP-g-MAH).

Lo spessore del rivestimento, misurati mediante l'ispessimetro Fisher Dualscope M4 e confermati mediante esame fotografico utilizzando il microscopio elettronico, è di circa 200 μm .



Ogni campione è stato poi rivestito con uno strato di cera, preparato mediante fusione della cera d'api e colophony indurente nel rapporto 3:1, in modo da esporre solo una parte del campione alle misure di corrosione.

3.12 La spettroscopia di' impedenza elettrochimica (EIS)^[42-61]

La *Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS)* è ormai universalmente riconosciuta come una delle metodologie più affidabili per lo studio e la caratterizzazione dei sistemi elettrochimici.

Tecnica di analisi nota in elettrochimica da almeno un secolo, l'EIS si è diffusa solo nell'ultimo decennio, grazie allo sviluppo di microprocessori ed apparecchiature elettroniche idonee, conclamandosi come strumento da enormi potenzialità per l'indagine dei processi di corrosione dei metalli e delle proprietà protettive degli strati di conversione e dei rivestimenti organici.

3.12.1 Definizione di impedenza

Ogni sistema sottoposto ad una perturbazione esterna $x(t)$ reagisce con una risposta caratteristica $y(t)$, e può essere descritto da una equazione differenziale del tipo :

$$a_0 x(t) + a_1 \frac{dx(t)}{dt} + a_2 \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \dots = b_0 y(t) + b_1 \frac{dy(t)}{dt} + b_2 \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \dots \quad (3.12.1)$$

In linea del tutto generale $x(t)$ può essere rappresentato da un campo magnetico, da un campo di deformazione, da un campo elettrico, tutti variabili nel tempo, mentre le risposte caratteristiche $y(t)$ possono essere rispettivamente il campo di induzione che viene a crearsi nel sistema, gli stati tensionali che ivi si generano, o l'intensità di corrente che lo percorre.

Nella Spettroscopia di Impedenza, in particolare, la perturbazione consiste in un piccolo segnale in tensione e la risposta analizzata è l'intensità di corrente che attraversa il sistema (metodo potenziostatico).

Per i sistemi lineari, ossia per quei sistemi che presentano una risposta del primo ordine alla sollecitazione applicata, l'impedenza risulta indipendente dalla perturbazione. In un sistema elettrochimico, però, la relazione tra tensione ed intensità di corrente non è di tipo lineare (figura 3.12.1).

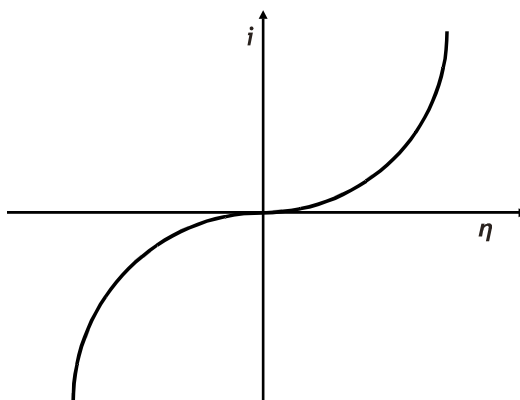


Figura 3.12.1: Relazione tra intensità di corrente e sovrapotenziale in un sistema elettrochimico

dove $\eta = (\Delta V - \Delta V_e)$ è il sovrapotenziale, in cui ΔV è la d.d.p. applicata al sistema e ΔV_e rappresenta il potenziale di equilibrio caratteristico del sistema, i è la densità di corrente (intensità di corrente per unità di superficie A/cm^2) che lo attraversa.

Se però la perturbazione $v(t)$ è sufficientemente piccola, la relazione stimolo risposta può essere linearizzata, come mostrato in figura 3.12.2.

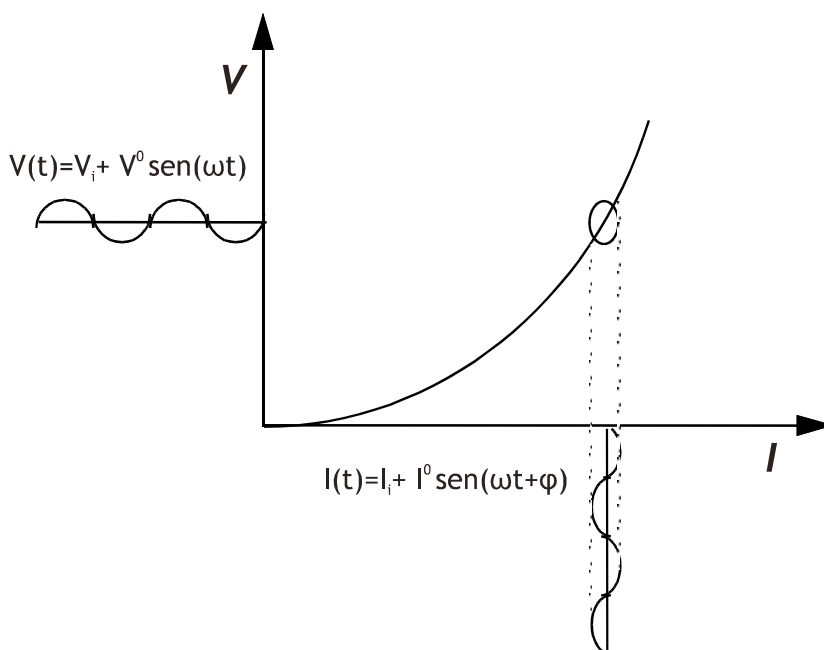


Figura 3.12.2: Approssimazione lineare per piccole perturbazioni

Di solito, la forma della sollecitazione viene scelta in modo da poter essere facilmente processabile a livello analitico, ed il più facilmente riproducibile a livello sperimentale.

Normalmente $v(t)$ ha un andamento sinusoidale :

$$v(t) = V_M \sin(\omega t) \quad (3.12.2)$$

e, in virtù della linearizzazione, la risposta risulta essere una senoide con pulsazione uguale a quella della perturbazione, del tipo

$$i(t) = I_M(\omega) \sin(\omega t + \phi) \quad (3.12.3)$$

dove V_M ed I_M sono rispettivamente l'ampiezza della perturbazione e della risposta, $\omega = 2\pi f$ è la pulsazione, con f frequenza espressa in Hertz. La risposta è in generale sfasata di un angolo ϕ rispetto ad $V(t)$, come raffigurato in figura 3.12.3. La sua ampiezza e lo sfasamento ϕ sono funzione della frequenza.

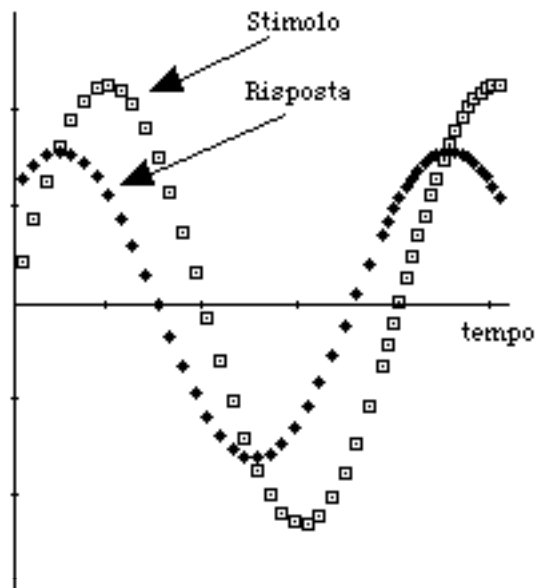


Figura 3.12.3: Rappresentazione di uno stimolo sinusoidale e della relativa risposta

È possibile, dunque, definire una *funzione di trasferimento* $Y(t-t')$, che mette in relazione la risposta e la perturbazione :

$$i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} Y(t-t')v(t')dt' \quad (3.12.4)$$

Trasformando la precedente equazione differenziale tra grandezze reali nel dominio del tempo in un'equazione algebrica tra grandezze complesse per mezzo della trasformata di Laplace, si ottiene un'espressione del tipo

$$\underline{I}(\omega) = \underline{Y}(\omega)\underline{V}(\omega) \quad (3.12.5)$$

Dall'equazione (2.5) si ottiene inoltre :

$$\underline{Y}(\omega) = \frac{\underline{I}(\omega)}{\underline{V}(\omega)} \quad (3.12.6)$$

e, quindi, misurando la risposta del sistema è possibile risalire alla sua funzione di trasferimento.

Tale funzione di trasferimento $\underline{Y}(\omega)$ è detta **ammettenza**.

Si definisce **impedenza** e si indica col simbolo $\underline{Z}(\omega)$ l'inverso dell'ammettenza :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{\underline{Y}(\omega)} \quad (3.12.7)$$

L'impedenza $\underline{Z}(\omega)$ rappresenta, dunque, il rapporto tra la tensione applicata al sistema e l'intensità di corrente generata, è una funzione della frequenza, e sarà espressa, nella convenzione elettrochimica, dalla seguente relazione

$$\underline{Z}(\omega) = Z' - iZ'' \quad (3.12.8)$$

dove : $Z' = Z_M \cos(\omega t)$ e $Z'' = -Z_M \sin(\omega t)$ (opposto della parte immaginaria)

L'impedenza $Z(\omega)$ è dunque rappresentabile come un vettore nel piano complesso, di modulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.12.9)$$

e formante un angolo ϕ con l'asse reale pari a

$$\phi = \text{artg}\left(-\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.12.10)$$

in cui Z' rappresenta la componente reale o resistiva, e Z'' rappresenta la parte immaginaria o reattiva.

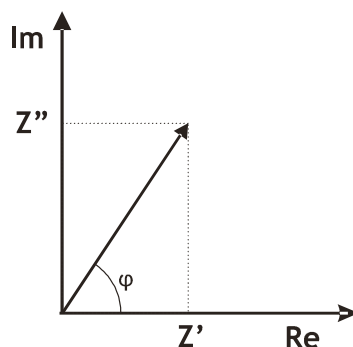


Figura 3.12.4: Rappresentazione dell'impedenza vettoriale nel piano complesso

3.12.2 Circuiti equivalenti

Considerati due circuiti A e B composti da dipoli ideali, essi si dicono *‘equivalenti’* quando hanno spettri di impedenza uguali in tutto il campo di frequenze :

$$Z_A(f) = Z_B(f) \quad \forall f \text{ Condizione di equivalenza} \quad (3.12.11)$$

dove con spettro si suole indicare l'andamento di una grandezza in funzione della frequenza. Si osservarvi che la condizione di equivalenza può anche essere limitata ad un intervallo ristretto di frequenze di interesse.

Si dice *‘circuito equivalente’* ad un dato sistema fisico una rete di dipoli ideali che presenta uno spettro di impedenza uguale al sistema reale considerato. Bisogna osservare, però, che la condizione di equivalenza non è sufficiente ad identificare univocamente il sistema elettrico da accoppiare al sistema reale, in quanto circuiti diversi possono dare origine a spettri uguali. Pertanto soltanto una corretta interpretazione dei fenomeni fisici che caratterizzano il sistema analizzato può condurre ad una corretta modellazione mediante rete elettrica.

I sistemi elettrochimici possono essere modellati con circuiti equivalenti costituiti prevalentemente da resistori e condensatori, e più raramente da induttanze o impedenze particolari quali ad esempio l'impedenza a fase costante CPE (Constant Phase Element) e l'impedenza di Warburg .

Le espressioni delle suddette impedenze, ed i simboli comunemente utilizzati in letteratura, sono riportate in Tabella 1.

Elemento	Simbolo	impedenza
Resistore	R	R
Condensatore	C	$1/j\omega C$
Induttanza	L	$j\omega L$
CPE	Q	$Y_0 (j\omega)^n \quad -1 \leq n \leq 1$
Warburg	W	$Y_0 (j\omega)^{-\frac{1}{2}}$

Tabella 1: Elementi circuitali impiegati nella modellazione dei processi elettrochimici

Poiché, come già accennato, nella maggior parte dei casi la descrizione dei processi elettrochimici prevede l'impiego dei soli resistori e condensatori, si è ritenuto opportuno riportare in Tabella 2.2 le espressioni di tali componenti in termini di impedenza, ammettenza, permittività ($\bar{\epsilon} = Y / i\omega C_0$) e modulo complesso ($\bar{M} = i\omega C_0$):

	Resistore	Condensatore
IMPEDENZA	$Z' = R \quad Z'' = 0$	$Z' = 0 \quad Z'' = 1/\omega C$
AMMETTENZA	$Y' = 1/R \quad Y'' = 0$	$Y' = 0 \quad Y'' = \omega C$
PERMETTIVITA'	$\epsilon' = 0 \quad \epsilon'' = 1/R\omega C_0$	$\epsilon' = C/C_0 \quad \epsilon'' = \tilde{\epsilon}$
MODULO	$M' = 0 \quad M'' = R\omega C_0$	$M' = (C/C_0) \quad M'' = 0$

Tabella 2: Grandezze caratteristiche di un resistore ed un condensatore

in cui $C_0 = \epsilon_0 K$, con K costante geometrica del sistema ed ϵ_0 costante dielettrica del vuoto ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)

3.12.3 Modelli Circuitali

Le rappresentazioni grafiche degli spettri dell'impedenza vengono effettuate utilizzando i diagrammi di Bode e di Nyquist : nel primo caso il modulo della grandezza in esame è diagrammato in funzione della frequenza su scala log-log; nel secondo, invece, sull'asse delle ascisse è riportata la parte reale mentre sull'asse delle ordinate è riportato l'opposto della parte immaginaria.

Di seguito sono riportati alcuni circuiti equivalenti con le relative rappresentazioni secondo Bode e secondo Nyquist, al fine di aiutare l'interpretazione dei risultati sperimentali.

Circuito R

Un circuito costituito da un unico elemento puramente resistivo presenta le seguenti caratteristiche :

$$Z = Z' = R \quad Y = Y' = 1/R \quad \underline{\epsilon} = \epsilon'' = 1/\omega RC_0 \quad M = M'' = \omega RC_0$$

I diagrammi di Bode e di Nyquist si presentano come mostrato in figura 3.12.5

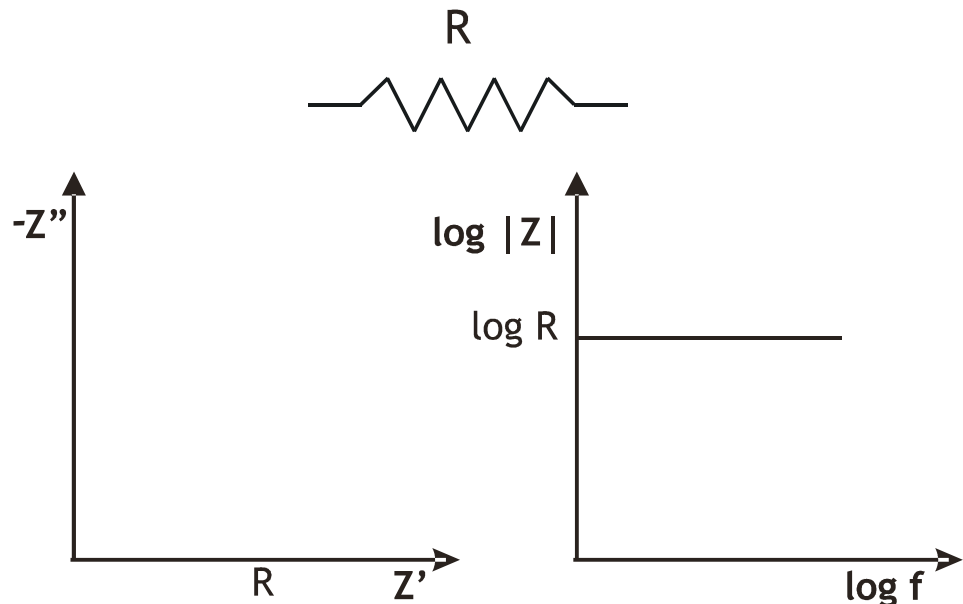


Figura 3.12.5: Diagrammi di Nyquist e Bode per il circuito R

Circuito C

Per un circuito puramente capacitivo si ha :

$$\underline{Z} = Z'' = 1/\omega C \quad \underline{Y} = Y'' = \omega C \quad \underline{\varepsilon} = \varepsilon' = C/C_0 \quad \underline{M} = M' = C_0/C$$

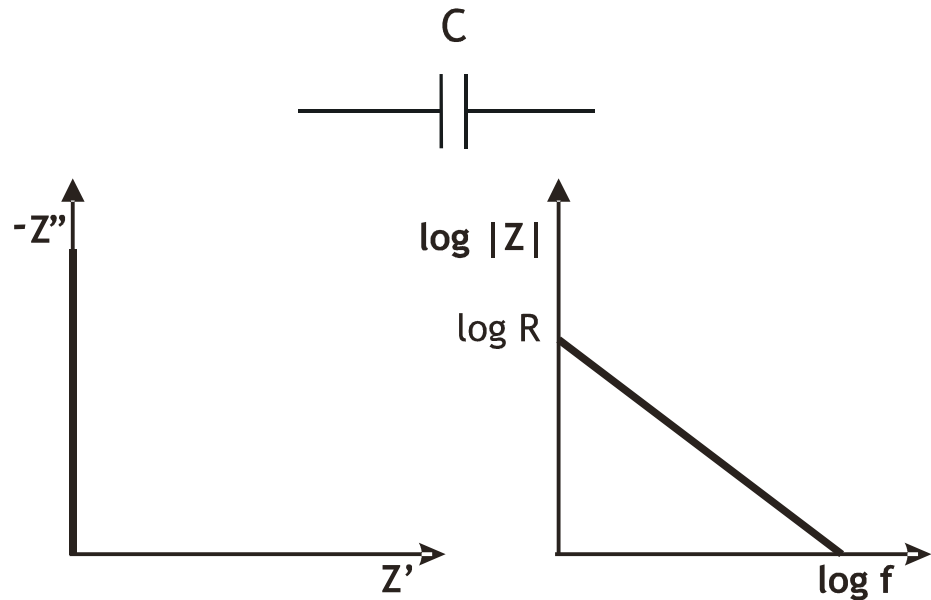


Figura 3.12.6: Diagrammi di Nyquist e Bode per il circuito C

Il diagramma di Bode si presenta come una retta con pendenza -1 : essendo, infatti, $|Z| = 1/2\pi fC$ si ha che $\log |Z| = -\log(f) - \log(2\pi C)$, da cui la retta suddetta.

Si osserva inoltre che, ad una data frequenza f' a cui corrisponde un modulo dell'impedenza $|Z|'$, si ha $C = 1/2\pi f' / |Z|'$. Tale espressione si rivela di enorme importanza pratica per l'interpretazione dei dati sperimentali : essa rappresenta infatti metodo immediato per il calcolo della capacità di un bipolo, non obbligatoriamente puramente capacitivo, analizzato per frequenze in corrispondenza delle quali le influenze delle componenti resistive ed induttive possono ritenersi trascurabili rispetto al valore totale dell'impedenza.

Circuito RC serie

Il circuito costituito da una resistenza ed una capacità in serie può vedersi come la somma dei due precedenti : l'impedenza totale assume la seguente espressione

$$\underline{Z} = Z' + iZ'' = R - i \frac{1}{2\pi f C} \quad (3.12.12)$$

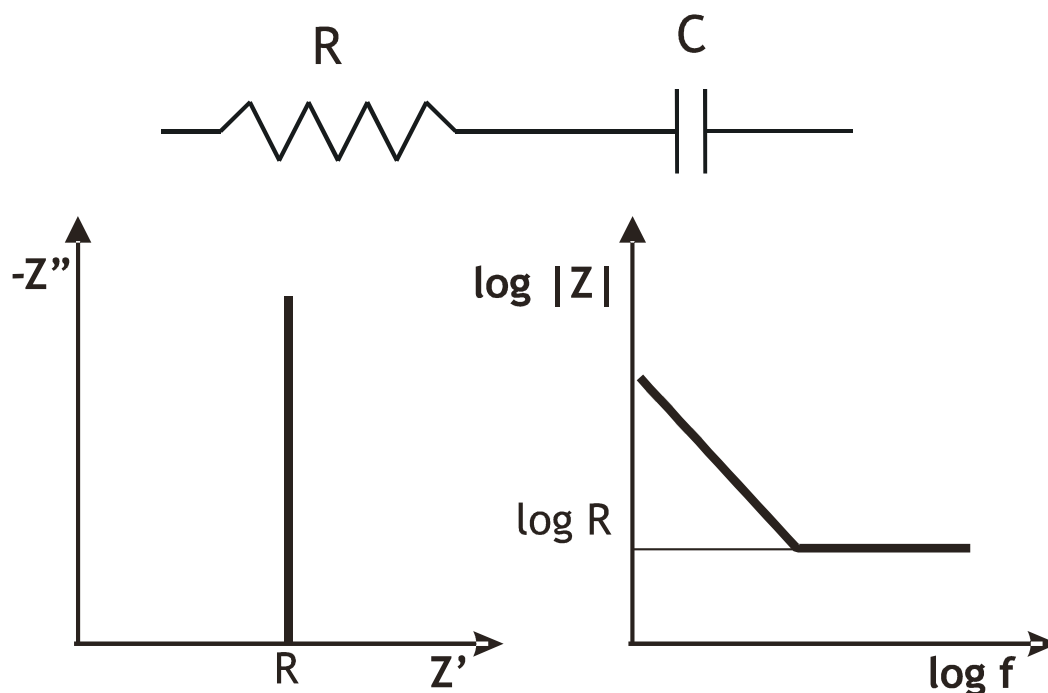


Figura 3.12.7: Diagrammi di Nyquist e Bode per il circuito RC serie

Circuito RC parallelo

Per questo circuito l'impedenza totale può calcolarsi imponendo

$$\underline{Y}_T = \underline{Y}_R + \underline{Y}_C \quad (3.12.13)$$

in cui : \underline{Y}_T = ammettenza totale

\underline{Y}_R = ammettenza del resistore \underline{Y}_C = ammettenza del condensatore.

Si ottiene :

$$\underline{Z} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - i \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (3.12.14)$$

Un tale circuito è caratterizzato da una costante tempo $\tau = RC$ che rappresenta il tempo di decadimento esponenziale a zero di una corrente che circola nel circuito in evoluzione libera, ossia con il resistore ed il condensatore cortocircuitati con il condensatore inizialmente carico.

La costante tempo τ rappresenta anche l'inverso della pulsazione ω_r di risonanza, in corrispondenza della quale si verifica l'eguaglianza tra le parti reale ed immaginaria dell'impedenza totale.

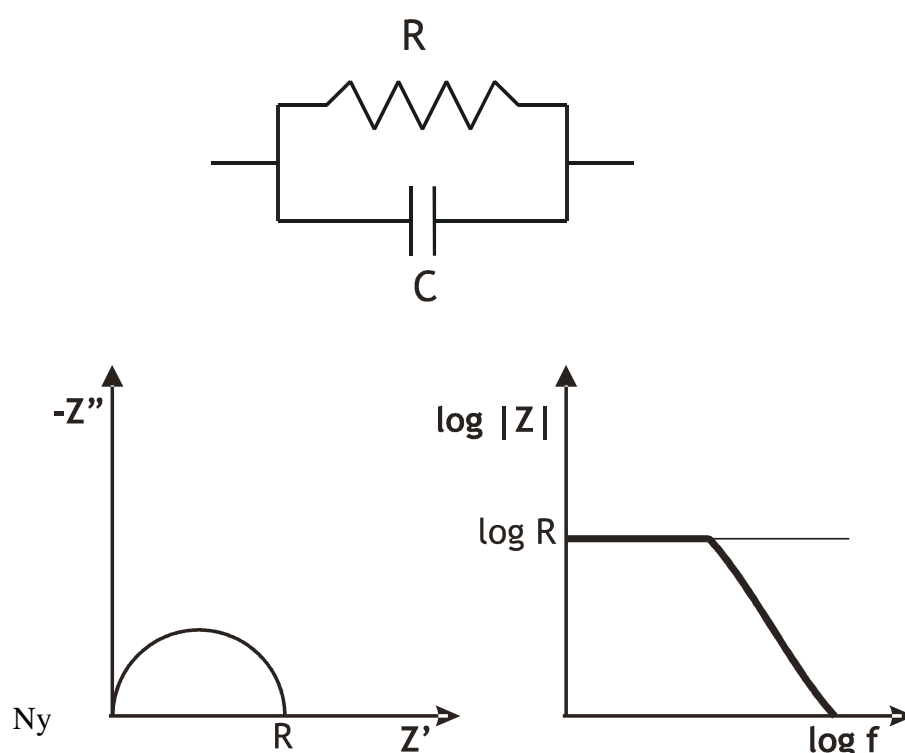


Figura 3.12.8: Diagrammi di Nyquist e Bode per il circuito RC parallelo

Nel caso di un sistema reale, il valore di R può valutarsi considerando che esso rappresenta l'intercetta alle basse frequenze del diagramma di Nyquist con l'asse delle ascisse; il valore della capacità può ricavarsi dalla relazione

$$C = \frac{1}{2\pi f_r R} \quad (3.12.15)$$

in cui f_r è il valore della frequenza in condizioni di risonanza.

Siccome R è anche il diametro del semicerchio descritto, per evitare di arrivare alle alte frequenze, si può calcolare C tenendo presente che

$$R = 2 |Z''_{\text{MAX}}|.$$

Circuito RC parallelo in serie ad una resistenza

Questo circuito è caratterizzato, rispetto al precedente, da un andamento resistivo anche alle alte frequenze, come evidenzia il suo diagramma di Bode.

La rete in questione presenta ancora un'unica costante di tempo, ed i suoi parametri si ottengono facilmente osservando il diagramma di Nyquist : R_1 è l'intercetta del diagramma con l'asse delle ascisse ad alta frequenza, R_2 è l'intercetta ancora con lo stesso asse ma alle basse frequenze, e C si calcola ancora mediante l'equazione precedente.

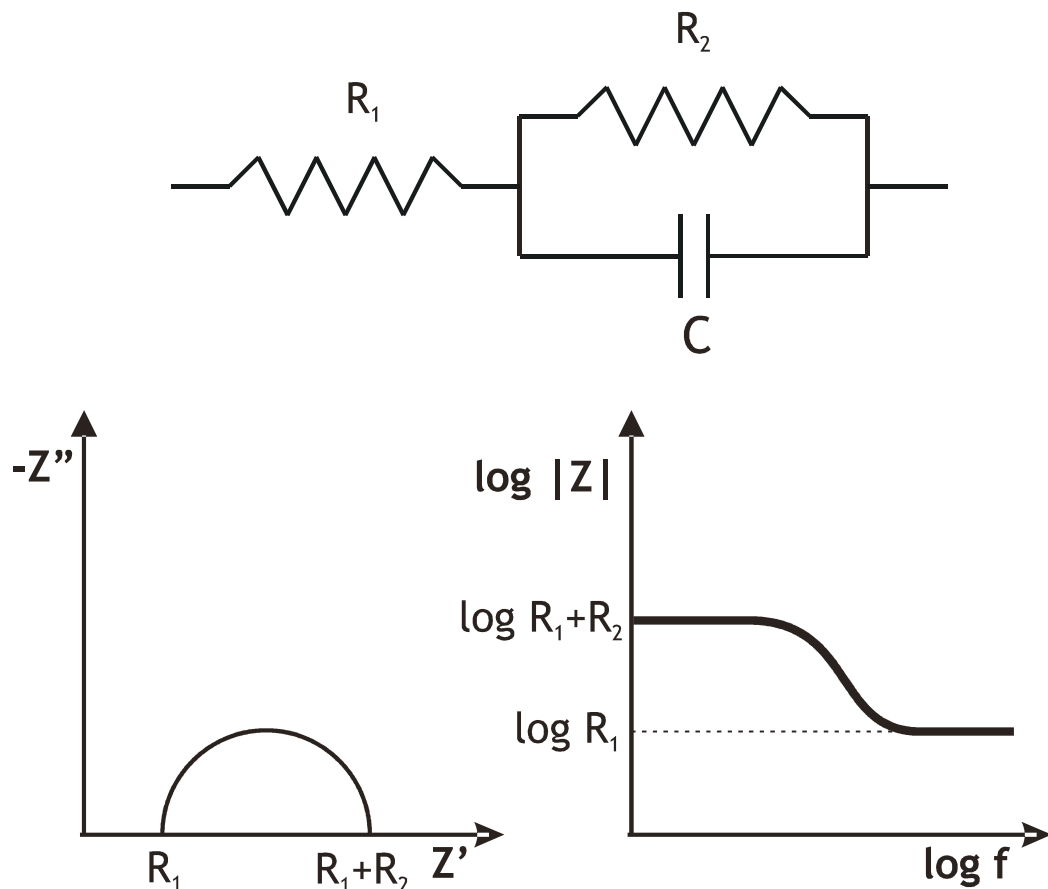


Figura 3.12.9: Diagrammi di Nyquist e Bode per un Circuito RC parallelo in serie ad una resistenza

Circuito serie di due RC parallelo

Un tale circuito presenta due costanti di tempo

$$\tau_1 = R_1 C_1 \quad \text{e} \quad \tau_2 = R_2 C_2 \quad (3.12.16)$$

e, se differiscono di almeno un ordine di grandezza, sul diagramma di Nyquist è possibile osservare due semicirconferenze, ognuna relativa ad un parallelo RC.

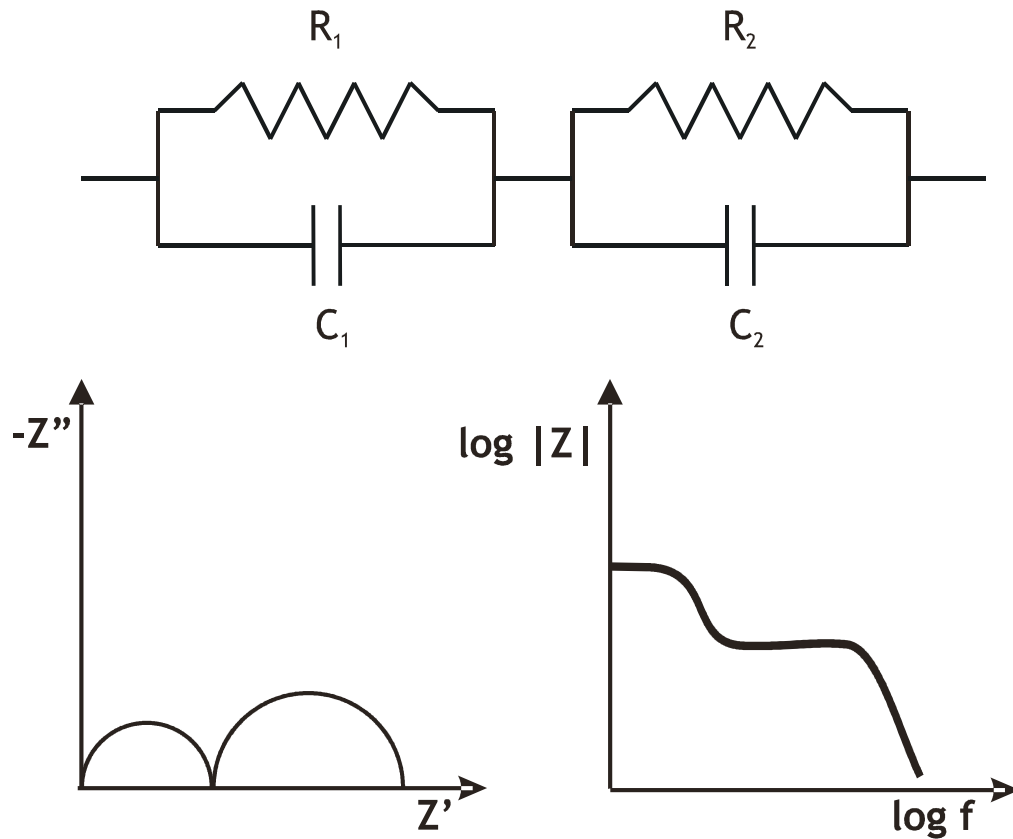


Figura 3.12.10: Diagrammi di Nyquist e Bode per un circuito serie di due RC parallelo

3.12.4 Sistemi elettrochimici reali

Si definisce '*sistema elettrochimico*' un sistema in cui hanno sede trasformazioni di energia elettrica in energia chimica e viceversa.

In un tale sistema è possibile avere trasformazioni chimiche prodotte da corrente elettrica, e corrente elettrica generata da trasformazioni chimiche.

L'interazione 'corrente elettrica - trasformazioni chimiche', è condizionata dall'esistenza di una superficie di separazione comunemente chiamata *interfaccia*.

Un sistema elettrochimico può dunque schematizzarsi come in figura 3.12.11 in cui si nota la presenza dei tre costituenti fondamentali : un generatore od un utilizzatore (a seconda che si sia interessati a produrre energia chimica o elettrica), le interfacce (o elettrodi) e l'elettrolita.

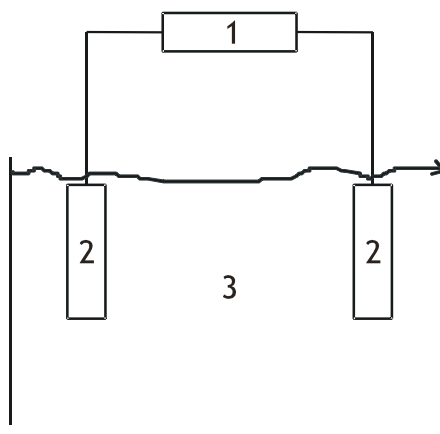


Figura 3.12.11: Schema di un sistema elettrochimico : 1-Generatore o utilizzatore, 2-Interfacce, 3-Soluzione

Risulta comodo, ai fini dell'interpretazione dei dati sperimentali, trovare reti elettriche equivalenti ai vari costituenti di un sistema elettrochimico.

Gli elettrodi, che sono gli elementi del sistema in corrispondenza dei quali avvengono le trasformazioni di energia, sono spesso rappresentati come mostrato in figura 3.12.12.

La capacità di doppio strato C_{dl} (double layer) è un indice dei fenomeni di polarizzazione che hanno sede in prossimità dell'interfaccia ; la resistenza R_{ct} (charge transfer) è, invece, una misura della resistenza offerta dalla stessa interfaccia al passaggio di cariche ; l'elemento di Warburg Z_w viene utilizzato per la modellazione

dei fenomeni diffusivi all'interfaccia, che spesso rappresentano proprio lo step limitante dell'intero processo elettrochimico.

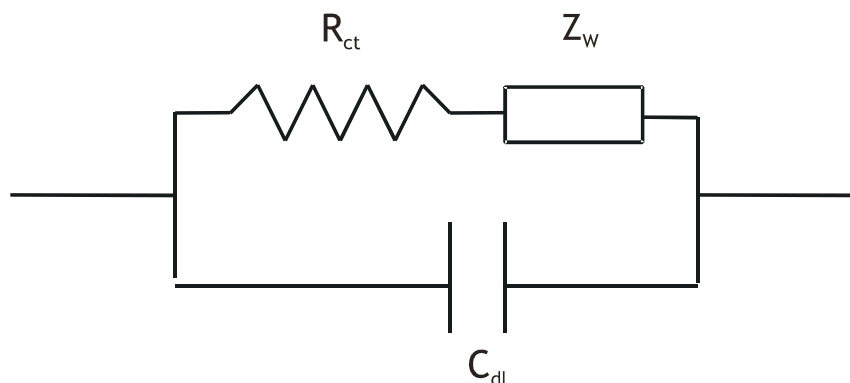


Figura 3.12.12: Modello circuitale per l'interfaccia

I fenomeni di polarizzazione e conduzione elettrica che hanno sede all'interno dell'elettrolita, portano ad una rappresentazione dello stesso simile a quella utilizzata per gli elettrodi. Nel parallelo RC mostrato in figura 3.12.13, C_b ed R_b rappresentano rispettivamente la capacità e la resistenza di bulk.

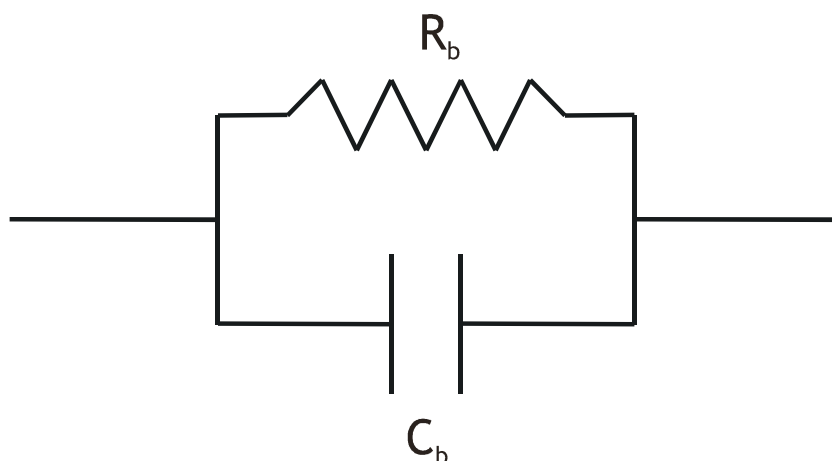


Figura 3.12.13: Modello circuitale per l'elettrolita

Un semplice sistema elettrochimico può dunque modellarsi per mezzo dei due circuiti presentati posti in serie: in particolare, se il sistema è simmetrico, ossia se le interfacce sono eguali, l'insieme elettrodi-elettrolita può schematizzarsi come in figura 3.12.14, in cui le impedenze degli elettrodi sono state assimilate in un'unica maglia.

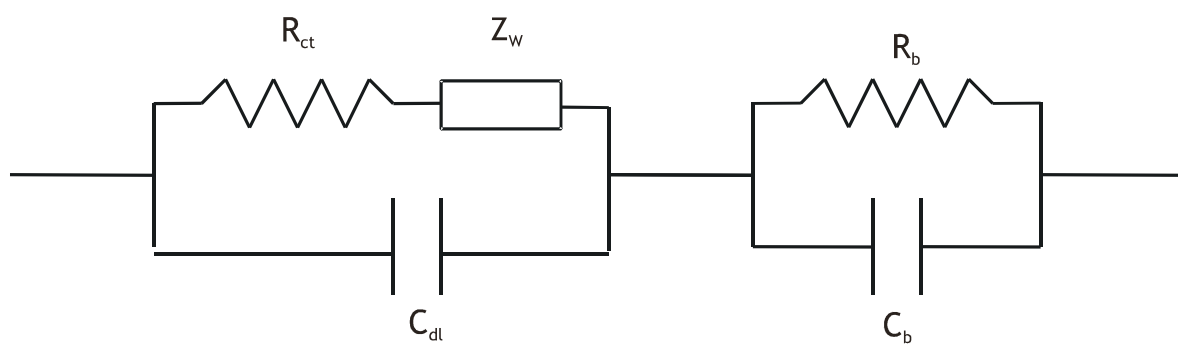


Figura 3.12.14: Modello circuitale per un sistema elettrochimico

3.12.5 Il Sistema substrato metallico-rivestimento

Come precedentemente anticipato, il processo di degradazione evolve dal trasporto di specie aggressive dall'ambiente esterno all'interno del rivestimento, verso la perdita di adesione all'interfaccia rivestimento/substrato metallico, innescando e sviluppando corrosione e delaminazione del rivestimento.

La velocità di corrosione di un metallo protetto da un rivestimento organico dipende da molteplici processi tra loro interagenti: trasporto di specie ioniche e non-ioniche attraverso il rivestimento, processi di trasferimento di carica all'interfaccia metallica, delaminazione, cambiamenti fisici e chimici della matrice organica del rivestimento e formazione di prodotti di corrosione. In figura 3.12.15 viene riportato uno schema proposto in letteratura, in cui vengono messi in evidenza gli aspetti descritti sopra.

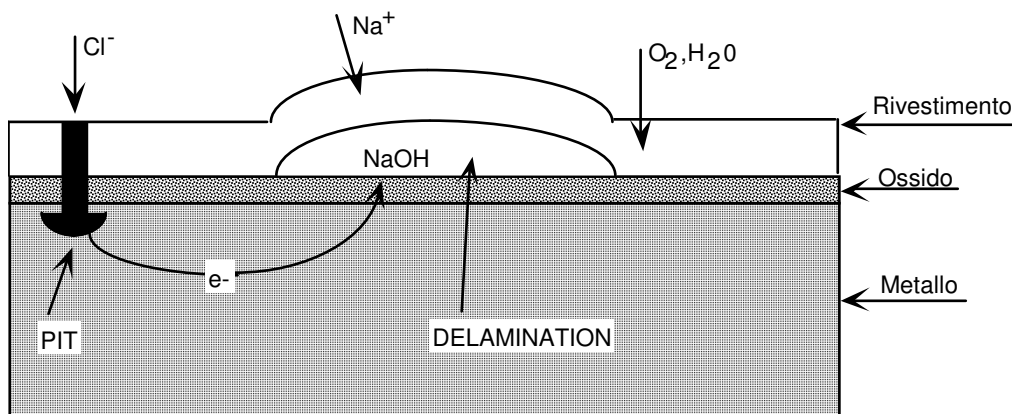
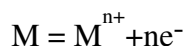


Figura 3.12.15: Sezione di un metallo protetto con un rivestimento organico in presenza di corrosione sottocutanea.

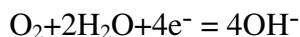
Anche se l'importanza relativa dei diversi fenomeni in gioco non è ancora stata compresa appieno, è noto che devono coesistere due condizioni fondamentali affinché si innescino processi di corrosione.

In primo luogo, all'interfaccia rivestimento-metallo deve essere presente una soluzione elettrolitica, che assolve alla funzione di mezzo per il trasporto di carica ed è connessa alla temperatura ed alla composizione dell'ambiente aggressivo ed alle proprietà barriera del rivestimento. Inoltre, è necessaria la presenza, all'interfaccia, di un reagente catodico (generalmente ossigeno) che consenta la semireazione di

riduzione. Il meccanismo di corrosione prevede che il metallo si ossida nei siti anodici secondo la semireazione



mentre l'ossigeno si riduce nei siti catodici, a pH basico o neutro, secondo la semireazione



Si può intuire dalla complessità del processo come sia necessario considerare un numero elevato di parametri per la comprensione del meccanismo di degradazione di un metallo rivestito. Tra questi: diffusività e solubilità dell'acqua, dell'ossigeno e delle specie ioniche nella matrice polimerica; porosità, spessore ed integrità del rivestimento; pretrattamenti superficiali del metallo; composizione e morfologia dei prodotti di corrosione; temperatura e composizione dell'ambiente operativo. Ad ognuno di essi bisognerà trovare la giusta collocazione nell'ambito globale del processo corrosivo.

Un buon rivestimento organico protegge l'intera superficie del substrato metallico, ad eccezione dei punti in cui sono presenti difetti che dall'esterno si estendono lungo tutto lo spessore del coating fino alla superficie metallica.

La maggior parte dei dati sperimentali trovati in letteratura e riguardanti il sistema substrato metallico-rivestimento organico esposto ad ambienti corrosivi, possono essere interpretati facendo riferimento al semplice circuito di figura 3.12.16, comunemente denominato circuito di Randles.

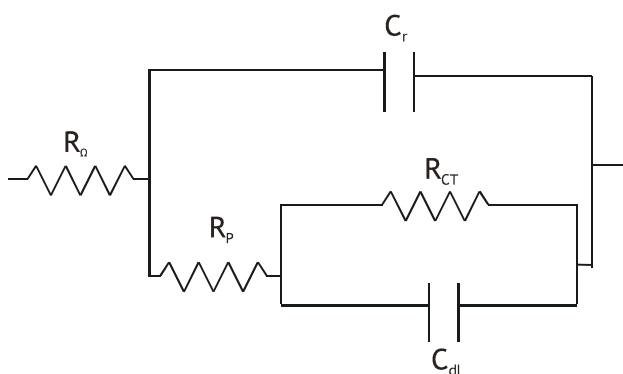


Figura 3.12.16: Circuito di Randles per la modellazione circuitale del sistema substrato metallico-rivestimento

Si suppone che la maggior parte della superficie sia ricoperta da un rivestimento caratterizzato da una resistenza tanto elevata da poter essere modellato semplicemente con una capacità C_r , che può esprimersi come :

$$C_r = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (3.12.17)$$

in cui ϵ è la costante dielettrica relativa, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ è la costante dielettrica del vuoto, A rappresenta l'area e d lo spessore del rivestimento.

I difetti del coating, che si estendono per tutto il suo spessore d , rappresentano una regione la cui resistività è sufficientemente più bassa di quella del rivestimento, e tale da rendere possibili, in questa stessa regione, i processi elettrochimici di corrosione. Questi difetti sono rappresentati dalla resistenza R_p .

Gli altri elementi caratteristici del circuito di Randles sono : R_{ct} che è la resistenza offerta al passaggio di cariche dall'interfaccia in prossimità della quale avviene la corrosione, C_{dl} che è la capacità di doppio strato dell'interfaccia metallo-rivestimento, ed R_Ω che rappresenta la resistenza offerta dalla soluzione elettrolitica presente tra il sistema analizzato ed un elettrodo di riferimento utilizzato per le misure.

Siccome

$$R_p = \frac{\rho d}{A_d} \quad (3.12.18)$$

in cui ρ è la resistività del coating in corrispondenza dei difetti ed A_d è l'area totale dei difetti, si capisce come un decremento di R_p può essere attribuito ad un aumento di A_d , in seguito all'avanzare dei fenomeni di degradazione. Allo stesso tempo l'aumento di C_r è attribuibile ad una variazione della costante dielettrica relativa dovuta alla penetrazione di elettroliti e soprattutto di acqua nel coating. Tutti questi fenomeni denotano un decadimento delle proprietà protettive del rivestimento.

3.12.6 Le misure di capacità

Il monitoraggio della cinetica di assorbimento d'acqua nel rivestimento protettivo può essere seguito tramite misure di capacità. Tali misure vengono effettuate ponendo il rivestimento a contatto con una soluzione elettrolitica e registrando la variazione nel tempo l'impedenza del sistema.

Se il coating è integro e nessun fenomeno di degradazione sta avendo luogo, e se la frequenza a cui la misura viene effettuata è grande a sufficienza, l'impedenza del sistema ha parte reale trascurabile; in queste condizioni Z'' , la parte immaginaria di \underline{Z} , coincide in pratica con l'impedenza offerta dalla sola capacità C_r del polimero; si ha cioè:

$$\underline{Z} \cong -jZ'' = \frac{1}{j\omega C_r} \quad (3.12.19)$$

Quando l'acqua viene assorbita dal coating, poichè la sua costante dielettrica è molto maggiore di quella del polimero asciutto ($\epsilon_w \sim 78$ mentre $\epsilon_r \div 3 - 10$), si assiste a un graduale aumento di ϵ_r e quindi di C_r .

Tipicamente la capacità aumenta in maniera monotona dal valore iniziale C_0 al valore di saturazione C_∞ .

Per ricavare informazioni sulla cinetica di assorbimento d'acqua dalle curve di capacità occorrono due modelli, il primo che legghi la capacità C del polimero al contenuto d'acqua, e il secondo che descriva come tale contenuto d'acqua vari nel tempo. Tali modelli sono stati integrati nel "Continuous Model" di cui di seguito si evidenziano i punti salienti.

Tale modello descrive ogni strato infinitesimo della matrice polimerica come un circuito elementare RC parallelo, le cui caratteristiche elettriche dipendono dalla matrice del rivestimento e dalla concentrazione di penetrante assorbito. In particolare per l'interpretazione di dati ottenuti da misure di impedenza ad alta frequenza si possono considerare le sole componenti capacitive del modello e valgono le seguenti ipotesi:

1) il film polimerico che assorbe il penetrante da un'area esposta, S , viene modellato come una serie di condensatori elementari, ognuno dei quali rappresenta la capacità dC di uno strato infinitesimo di spessore dx . Pertanto la capacità complessiva del film può essere espressa come segue:

$$C(t) = \frac{1}{L \int_0^L \frac{1}{dC(x,t)} dx} \quad (3.12.20)$$

ove $C(t)$ è la capacità del film, ed L è lo spessore del film.

2) la capacità dei condensatori elementari a lamine parallele può essere espressa come:

$$dC(x,t) = \epsilon_0 \epsilon(x,t) S/dx \quad (3.12.21)$$

3) La costante dielettrica, $\epsilon(x,t)$, del mezzo frapposto tra le armature dei condensatori elementari varia durante il processo di assorbimento seguendo l'equazione di Brasher-Kingsbury, che viene riscritta in forma locale come segue:

$$\epsilon(x,t) = \epsilon_i(x) \exp(\ln \epsilon_w \Phi(x,t)) \quad (3.12.22)$$

ove $\epsilon_i(x)$ è la permittività del mezzo all'istante iniziale, $\Phi(x,t)$ è la frazione volumetrica di acqua all'ascissa x ed al tempo t ed ϵ_w è la permittività relativa dell'acqua.

Considerando come definizione di permittività media del sistema la seguente:

$$\epsilon_m(t) = C(t) / (\epsilon_0 S/L) \quad (3.12.23)$$

si ottiene la relazione tra la permittività media di un film omogeneo ed il profilo di concentrazione di acqua all'interno di un rivestimento omogeneo ($\epsilon_i(x)=\text{cost}$), come riportato di seguito:

$$\frac{\epsilon_m(t)}{\epsilon_i} = \frac{L}{\int_0^L e^{-\ln(\epsilon_w) \phi(x,t)} dx} = \frac{L}{\int_0^L e^{-\frac{\ln(\epsilon_w) C(x,t)}{\rho_w}} dx} \quad (3.12.24)$$

ove ρ_w è la densità dell'acqua alla temperatura della soluzione aggressiva, e $c(x,t)$ è la concentrazione di acqua nel film.

Il Modello Continuo può essere esteso al caso di una matrice organica depositata su un supporto metallico. In particolare, in serie al circuito equivalente alla matrice polimerica vengono poste due ulteriori impedenze, di cui una descrive il comportamento elettrico dell'interfaccia matrice/substrato e l'altra il comportamento del substrato stesso. Tali impedenze contribuiscono alla capacità complessiva del sistema rivestimento/semiconduttore con un contributo che rimane costante nelle prime fasi del processo di assorbimento. Infatti il loro valore cambia solo quando si innescano fenomeni successivi all'assorbimento di acqua, che modificano l'interfaccia e/o il substrato come delaminazione o reazioni di corrosione. Si può, pertanto, affermare che nel caso di rivestimenti organici su substrato metallico il Modello Continuo è valido solo fino a quando l'interfaccia polimero/metallo si comporta come una barriera impermeabile ed inerte nei confronti dell'acqua.

L'equazione (3.12.24) mostra che la permittività media di un polimero dipende dalla reale distribuzione dell'acqua all'interno della matrice, e pertanto non esiste una semplice relazione funzionale tra la massa di acqua assorbita e la capacità del polimero. Al fine di individuare una relazione esplicita tra $M(t)$ ed $\epsilon_m(t)$, che è il fondamento necessario per determinare il coefficiente di diffusione da curve dielettriche con i metodi classici dell'analisi gravimetrica, l'esponenziale presente nell'equazione (3.12.24) viene sviluppato in serie di Mac Laurin e si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{\epsilon_i}{\epsilon_m(t)} = 1 - \frac{\ln(\epsilon_w)}{\rho_w S} \frac{M(t)}{L} + \frac{\ln(\epsilon_w)^2}{\rho_w} \frac{\int_0^L c^2(x,t) dx}{2!L} + \dots \quad (3.12.25)$$

Nell'ipotesi che la matrice polimerica assorba piccoli volumi di acqua ($\Phi_\infty \ll 1/\ln \epsilon_w$) si possono trascurare i termini di ordine superiore al primo, e si ottiene la seguente equivalenza funzionale:

$$CM(t) = \frac{\epsilon_\infty \epsilon_i}{\epsilon_\infty - \epsilon_i} * \left(\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{\epsilon_m(t)} \right) = \frac{C_\infty C_i}{C_\infty - C_i} * \left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C(t)} \right) \cong \frac{M(t)}{M_\infty}; \quad (3.12.26)$$

L'equazione (3.12.26) mostra che esiste un'equivalenza tra $M(t)/M_\infty$ ed una particolare forma normalizzata della permittività media, detta funzione CM :

In letteratura viene riportato un modello semplificato, Modello Discreto, che prevede la permittività media dipendente non dal profilo di concentrazione del penetrante, ma unicamente dalla quantità di acqua assorbita (concentrazione media di penetrante). In tal caso come relazione tra la permittività media del polimero e la frazione volumetrica media si può ritenere valida l'equazione di Brasher-Kingsbury , riportata di seguito:

$$\epsilon_m(t) = \epsilon_i \exp(\alpha \Phi_m(t)) \quad (3.12.27)$$

ed ottenere la seguente equivalenza funzionale:

$$LN(t) = \frac{\ln(\epsilon_m(t)) - \ln(\epsilon_i)}{\ln(\epsilon_\infty) - \ln(\epsilon_i)} = \frac{\ln(C(t)) - \ln(C_i)}{\ln(C_\infty) - \ln(C_i)} = \frac{M(t)}{M_\infty}; \quad (3.12.28)$$

L'equazione (3.12.28) mostra la seconda equivalenza tra massa assorbita e permittività della matrice polimerica; la funzione normalizzata a primo membro sarà denominata funzione LN .

Nell'ipotesi di piccoli volumi di acqua assorbiti, sviluppando in serie di Mac Laurin l'equazione (3.12.27) e trascurando i termini di ordine superiore al primo si ottiene la terza equivalenza massa/capacità, come riportato di seguito:

$$DM(t) = \frac{\epsilon_m(t) - \epsilon_i}{\epsilon_\infty - \epsilon_i} = \frac{C(t) - C_i}{C_\infty - C_i} = \frac{M(t)}{M_\infty}; \quad (3.12.29)$$

In definitiva sono state individuate tre funzioni normalizzate della permittività media che mostrano andamento delle curve cinetiche di assorbimento equivalenti a $M(t)/M_\infty$. Pertanto tutte le operazioni che si effettuano sulla curva $M(t)/M_\infty$ possono essere effettuate sulle funzione $CM(t)$, $DM(t)$ e $LN(t)$. Ad esempio si può determinare il coefficiente di diffusività dalle curve di permittività normalizzata utilizzando i metodi classici dell'analisi gravimetrica. È opportuno, però, notare che i valori di D così ottenuti contengono alcune approssimazioni insite nelle equivalenze (3.12.26), (3.12.28) e (3.12.29); infatti:

- l'equivalenza tra CM e M/M_∞ contiene l'errore di linearizzazione dell'esponenziale,

- l'equivalenza tra LN e M/M_∞ contiene l'errore dovuto all'adozione di un modello semplificato e

- l'equivalenza tra DM e M/M_∞ contiene entrambi gli errori di cui sopra.

Appare pertanto necessario stimare tali errori, al fine di interpretare correttamente i dati sperimentali.

I limiti di validità delle equivalenze funzionali (3.12.26), (3.12.28) e (3.12.29) e gli errori che si commettono nella stima della diffusività sono stati indagati mediante simulazione numerica di curve cinetiche gravimetriche e di permittività. È acclarato che funzione la più affidabile per calcolare il valore della diffusività mediante estrapolazione della curva per $\sqrt{t} \rightarrow 0$ è la funzione LN.

Nell'ipotesi di assorbimento fickiano, per tempi brevi ($\Phi(t)/\Phi_\infty < 0.6$) si ha:

$$\frac{\Phi(t)}{\Phi_\infty} = \frac{M(t)}{M_\infty} = LN = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D}}{L} \sqrt{t} \quad (3.12.30)$$

Dunque diagrammando i dati di capacità riportati sotto forma di LN in funzione di \sqrt{t} , per valori di t sufficientemente piccoli si ottiene una retta; se Ψ è la pendenza di questa retta si ha:

$$\Psi = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D}}{L} \quad (3.12.31)$$

Dalla (3.12.31) si ricava il valore della diffusività:

$$D = \frac{\pi \Psi^2 L^2}{16} \quad (3.12.32)$$

I dati ricavati dalle misure di capacità vengono rappresentati con diagrammi nei quali in ascissa si riporta \sqrt{t} e in ordinata C' , la parte reale della capacità complessa \underline{C} del sistema, definita come:

$$\underline{C} = \underline{\epsilon} \epsilon_0 \frac{A}{d} = \frac{1}{j\omega \underline{Z}} \quad (3.12.33)$$

Se la misura è fatta a frequenze tali che la sola C_r contribuisce significativamente allora $\underline{C} = C_r$.

La validità dei valori di solubilità e diffusività calcolati con la (3.12.27) e la (3.12.32) dipendono dalla veridicità delle ipotesi fatte: se ad esempio la parte iniziale della curva di capacità non è lineare in \sqrt{t} l'assorbimento d'acqua non è di tipo fickiano (un comportamento anomalo in questa zona può dipendere da fenomeni di swelling del rivestimento polimerico, oppure la presenza di pori molto grossi che alterano il normale regime di diffusione) e quindi la (3.12.32) non è più valida.

Se poi durante la prova di assorbimento intervengono fenomeni come la delaminazione, le reazioni di corrosione all'interfaccia rivestimento-substrato, ecc..., che riducono il ruolo della C_r nella impedenza misurata, allora risulta $C_r \neq C$ e può accadere che un aumento di C non sia imputabile all'assorbimento dell'acqua.

In tali condizioni anche la (3.12.27) perde di significato.

Per distinguere questi diversi fenomeni la curva di capacità è corredata anche dell'andamento dell'angolo di perdita δ in funzione di \sqrt{t} ; δ esprime lo sfasamento tra il fasore della tensione e quello della corrente:

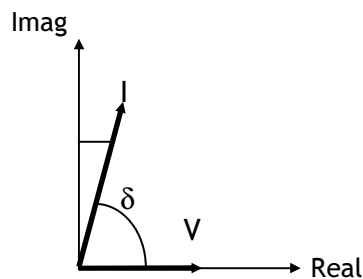


Figura 3.12.17: rappresentazione di Z nel piano complesso

In un condensatore ideale, la polarizzazione del dielettrico si assume istantanea e, pertanto, la corrente capacitiva risulta sfasata di 90° rispetto alla tensione, ovvero l'impedenza complessa risulta puramente immaginaria; in un condensatore reale invece i fenomeni di polarizzazione avvengono in un tempo finito caratteristico del dielettrico e la corrente capacitiva presenta anche una componente in fase con la tensione, dovuta alla dissipazione di parte dell'energia elettrica sotto forma di calore; in tal caso δ risulta minore di 90° .

Tuttavia il coating ha le proprietà dielettriche di un isolante ci si attende che si comporti come un condensatore: le sue proprietà isolanti saranno tanto migliori quanto

più δ sarà prossimo a 90° ; se durante la prova di capacità l'assorbimento d'acqua provoca reazioni di corrosione o delaminazione, con conseguente aumento della componente resistiva dell'impedenza del sistema, vedremo calare il valore di δ .

Pertanto possiamo assumere che C_r e C coincidano (e che quindi gli aumenti di C siano effettivamente imputabili all'assorbimento dell'acqua) solo se δ si mantiene prossimo a 90°

3.12.7 Setup esperimento

Una tipica cella elettrochimica con tre elettrodi consiste in un elettrodo di riferimento (SCE) un contro elettrodo al platino e in fine un elettrodo di lavoro (il campione da analizzare), vedi figura 3.12.18.

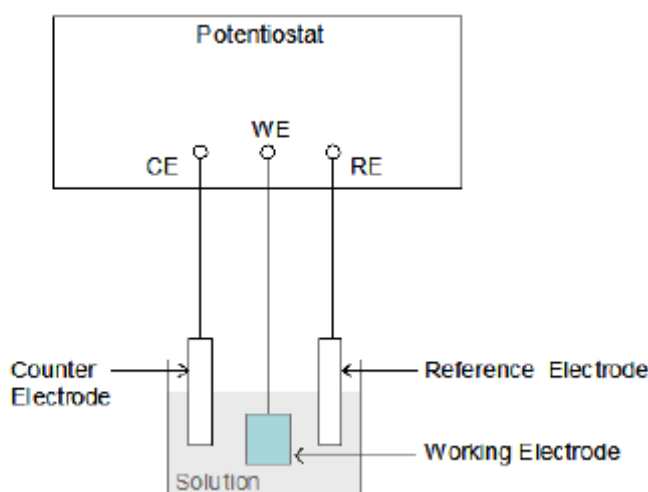


Figura 3.12.18: Schema di una cella elettrolitica a tre elettrodi

Un filo di rame di spessore di circa 0.9 mm è stato saldato su ogni campione per consentire la connessione elettrica al campione durante l'esperimento. Il filo di rame è stato poi rivestito con un tubo di plastica per prevenire la corrosione dello stesso con l'elettrolita e quindi falsare le prove di impedenza.

Ogni campione è stato poi rivestito con uno strato di cera preparato mediante fusione di cera d'api e colophony indurente nel rapporto 3:1, in modo da esporre solo

una parte del campione alle misure di impedenza con una superficie di indagine è di circa 2.25 cm^2 , figura 3.12.19.

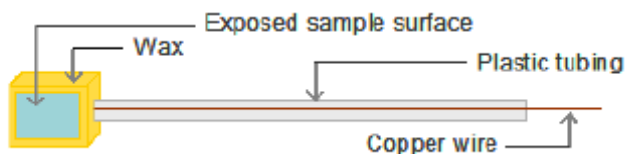


Figura 3.12.19: Schema generico di un campione

I campioni sono stati caratterizzati mediante la tecnica di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

Le prove sono state effettuate su campioni tenuti a temperatura ambiente immersi in una soluzione di NaCl al 3,5 % in peso.

Dopo la prima indagine al tempo zero, che rappresenta il valore subito dopo aver immerso il campione nella soluzione di NaCl, si è provveduto alle successive analisi, misurando la resistenza a corrosione di ogni campione ogni 7 giorni fino al termine del periodo di indagine.

La strumentazione utilizzata per le misure di impedenza è costituita fondamentalmente dai seguenti componenti : l'Analizzatore di Spettro FRA 1250 HF, l'Interfaccia Dielettrica 1296, limitata a misurare valori di impedenza complessa superiori a $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ dalla Solartron-Schlumberger.

Le macchine sono interfacciate ad un Personal Computer per mezzo della scheda di acquisizione dati GPIB (General Purpose Interface Bus) IEEE 488.

Il software utilizzato per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati nelle analisi di impedenza è fornito dalla casa produttrice a corredo della strumentazione.

Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati nelle misure di capacità è stato usato il software Zplot prodotto dalla Scribner.

I dati sperimentali ottenuti sono stati analizzati e fittati mediante il software ZWiew 3.0 usando un circuito equivalente appropriato.

I risultati sono presentati come diagrammi di Nyquist e Bode con il corrispondente circuito equivalente come discusso nei capitoli precedenti.

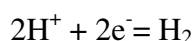
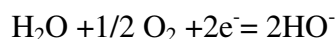
I dati ottenuti dal fitting sono presentati sotto forma di grafici che descrivono la “resistenza del rivestimento vs tempo di immersione” e “capacità del rivestimento vs tempo di immersione”, dove ogni punto del grafico rappresenta il valore della resistenza o capacità del rivestimento per uno specifico periodo di tempo.

Potentiostat	EG&G Princeton Applied Research, Model 263A
FRA	Solartron 1250
Amplitude	100mV
Range di frequenza	100000 – 0.1 Hz

3.13 Delaminazione catodica

Quando il metallo è polarizzato catodicamente in una soluzione acquosa areata la reazione catodica principale è la riduzione di ossigeno e/o la formazione di idrogeno, questo dipende dal tipo di potenziale di polarizzazione. Nel caso della reazione di riduzione dell'ossigeno, questa è anche seguita dalla reazione di formazione dei intermedi perossidi. Comunque, in entrambe le reazioni il risultato è l'aumento di pH.

Questo ambiente alcalino è dovuto alla formazione di ioni idrossidi generati dalla reazione di riduzione dell'ossigeno e dall'abbassamento della concentrazione di ioni idrogeno nella reazione di formazione dell'idrogeno.



Dopo la perdita di adesione del rivestimento e conseguenza formazione della vescica, quest'ultima aumenta di volume come risultato dell'aumento del pH a seguito della reazione catodica.

La zona di metallo esposta, non rivestita con la vernice in esame e i bordi di ogni campione, sono stati rivestiti con cera d'api in modo tale che da poter analizzare solo la zona centrale del rivestimento.

Ogni campione delle dimensioni di 10cm x 6cm sono stati polarizzati a -1000mV in funzione di un elettrodo a calomelano come riferimento (SCE) in una soluzione 3,5% di NaCl per sette giorni vedi Figura. Su ogni campione è stato praticato un foro del diametro di 3mm mediante trapano. Ogni giorno i campioni sono stati estratti dalla soluzione e si è misurato la zona di delaminazione.

BIBLIOGRAFIA

1. Reactive Extrusion, Principles And Practice, m. Xathos
2. Michael D. Wallis, Suresh K. Bhatia thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder Original Research Article Polymer Degradation and Stability, Volume 92, Issue 9, September 2007, Pages 1721-1729
3. Laurent Assoun, Steven C. Manning, Robert B. Moore. Carboxylation of polypropylene by reactive extrusion with functionalised peroxides Original Research Article Polymer, Volume 39, Issue 12, 1998, Pages 2571-2577
4. Hamed Azizi, Ismaiel Ghasemi. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation Original Research Article Polymer Testing, Volume 23, Issue 2, April 2004, Pages 137-143
5. Manfred Rätzsch, Manfred Arnold, Eberhard Borsig, Hartmut Bucka, Norbert Reichelt. Radical reactions on polypropylene in the solid state Review Article. Progress in Polymer Science, Volume 27, Issue 7, September 2002, Pages 1195-1282
6. Chuanlun Cai, Qiang Shi, Lili Li, Lianchao Zhu, Jinghua Yin. Grafting acrylic acid onto polypropylene by reactive extrusion with pre-irradiated PP as initiator. Radiation Physics and Chemistry, Volume 77, Issue 3, March 2008, Pages 370-372
7. E. Leivo, T. Williams, T. Kinoshita, P. Vuoristo, T. Mantylä, Prog. Org. Coat. 49 (2004) 69.
8. R. Mani, M. Bhattacharya, J. Tang, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 37 (1999) 1693.
9. S.K Singh, S. P. Tambe, A. B. Samui, V.S. Raja, Dharendra Kumar, Prog. Org. Coat. 55 (2006) 20-26.
10. G. Russeri, M. Aglietto, A. Petramani, F. Ciardelli, Eur Polym J 1983, 19, 86
11. Y. Watanabe, T. Hatakeyama, J appl. Polym sci 1989, 37, 114.
12. R. M. Ro, A. C. Su, C.H. Wu, Chen, S.I. Polymer 1993, 34, 3264.
13. N. G. Gaylord, M. K. Mishra, J Polym Lett Ed 1983, 21, 23.
14. C. Carrot, M. Jaziri, J. Guillet, J.F. Plast, Rubber Proc Appl 1990, 14, 245.2 – A.
15. Hamed azizi, ismaiel ghasemi, polymer testing 23, (2004), 137.
16. Hamed azizi, ismaiel ghasemi, polymer testing 27, (2008), 548
17. R. Rengaranjan, V. R. Paremeshwar, S. Lee, P. L. Rinaldi, Polymer 1990, 31, 1703.

18. R. P. Singh, Prog Polym Sci 1992, 17, 251.
19. Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, J Appl Polym Sci 1969, 13, 1625.
20. M. T. Vijaykumar, C. R. Reddy, K. T. Joseph, Eur Polym J 1985, 21, 1415.
21. D. Mikulasova, Eur Polym J (SUPPL) 1969, 297.
22. B. M. Culbertson, Encyclopedias Of Polymer Science Of Engineering, Vol. 9, Wiley, New York, 1987, P. 225.
23. S. Ranganathan, W. E. Baker, K. E. Russel, R. A. Whitney, J. Polym. Sci. Part a: polym. Chem. 37 (1999) 3817.
24. N. G. Gaylord, M. Mehta, J. Polym sci. Part B: Polym Lett (1982), 20, 48.
25. N. G. Gaylord, M. Mehta, J. Polym sci. Part A: Polym Chem. 26, (1988), 1903.
26. C. Samay, T. Nagy, J. L. White, J. Appl. Polym. Sci. 56, (56), (1995), 1423.
27. A.V. Machado, J. A. Covas, M. Van Duin, Polymer 42, (2001), 3649.
28. M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier, Polymer 46 (2005), 8062.
29. Bing Lu, T. C. Chung, Macromolecules (1998), 31, 5943.
- 30.
31. G. Amandola, V. Terreni, "Analisi Chimica Strumentale E Tecnica", Masson Scuola, 1995
32. P. Atkins, J. De Paula, "Atkins' Chemical Physics", Oxford University Press, 2006 (Ottava Ed.)
33. P.G.S. Campos, M.C.A. Fantini, And D.F.S. Petri, J. Braz. Chem. SOC., 15, 532 (2004).
34. Dean, John A. (1995). The analytical chemistry handbook. New york: mcgraw hill, inc.. PP. 15.1 15.5.
35. Wunderlich, B. (1990). Thermal analysis. New york: academic press. Pp. 137–140.
36. Skoog, Douglas A., F. James Holler And Timothy Nieman (1998). Principles Of Instrumental Analysis (5 ed.). New york. PP. 805–808
37. P. J. Goodhew Et al. Electron microscopy and analysis. Taylor & francis, 2001.
38. J. W. S. Hearle et al. The use of the scanning electron microscope. Pergamon press, 1972.
39. K. R. Trethewey and J. Chamberlain. Corrosion for science and engineering. Addison Wesley Longman Limited, 1988.
40. ASTM B117. Standard Practice For Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM.

41. ASTM D870 - 09 Standard Practice For Testing Water Resistance Of Coatings Using Water Immersion
42. R. Cottis And S. Turgoose. Electrochemical impedance and noise. Nace international, 1999.
43. A. J. Bard And L. R. Faulkner. Electrochemical methods; fundamentals and applications. Wiley interscience publications, 2000
44. J. R. Scully et al., editors. Electrochemical impedance: analysis and interpretation. ASTM, 1993.
45. J. R. Macdonald, editor. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. Wiley-interscience publications, 1987.
46. T. Monetta et al. Protective Properties Of Epoxy Based Organic Coatings on Mild steel. Progress in Orgnic Coatings, 21:353–369, 1993.
47. D. M. Brasher And A. H. Kingsbury. Electrical Measurements In The Study Of Immersed Paint Coatings On Metal. Journal Of Applied Chemistry, 4:62–72, 1954.
48. D. M. Brasher And T. J. Nurse. Electrical Measurements Of Immersed Paint Coatings On Metal. Ii. Effect Of Osmotic Pressure And Ionic Concentration Of Solution On Paint Breakdown. Journal Of Applied Chemistry, 9:96–106, 1959.
49. F. Mansfeld et al. Evaluation Of Corrosion Protection By Polymer Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy And Noise Analysis. Electrochimca Acta, 43:2933–2945, 1998.
50. F. Mansfeld. Models For The Impedance Behaviour Of Protective Coatings And Cases Of Localized Corrosion. Electrochimia Acta, 38:1891–1897, 1993.
51. F. Mansfeld. Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis) As A New Tool For Investigating Methods Of Corrosion Protection. Electrochimica Acta, 35:1533– 1544, 1990.
52. G. W. Walter. Application Of Impedance Measurements To Study Performance Of Painted Metals In Aggressive Solutions. J.Electroanal.Chem, 118:259–273, 1981.
53. G. W. Walter. A Review Of Impedance Plot Methods Used For Corrosion Performance Analysis Of Painted Metals. Corrosion Science, 26 (9):681–703, 1986.
54. F. Mansfeld And W. J. Lorenz. Techniques For Characterization Of Electrodes And Electrochemical Processes. J.Wiley, 1991.

55. A. Lasia. *Modern Aspects Of Electrochemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
56. G. J. Brug Et Al. The Analysis Of Electrode Impedances Complicated By The Presence Of A Constant Phase Element. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 176:275–295, 1984.
57. P. Zoltowski. On The Electrical Capacitance Of Interfaces Exhibiting Constant Phase Element Behaviour. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 443:149–154, 1998.
58. L. Nyikos And T. Pajkossy. Fractal Dimensions And Fractional Power Frequencydependent Impedance By Blocking Electrodes. *Electrochimia Acta*, 30:1533–1540, 1985
59. Z. Kerner And T. Pajkossy. Impedance Of Rough Capacitive Electrodes: The Role Of Surface Disorder. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 448(1):139–142, 1998.
60. C. Hitz And A. Lasia. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2):213–222, 2001.
61. J. Creus ET AL. Porosity Evaluation of Protective Coatings Onto Steel, Through Electrochemical Techniques. *Surface And Coatings Technology*, 130:224 232,2000.

CAPITOLO 4
RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Introduzione

Mediante la tecnica dell'estrusione reattiva è stato possibile modificare il polipropilene con l'introduzione all'interno della sua catena polimerica di gruppi funzionale polari, tali da consentire al polimero di un maggiore affinità con i substrati metallici.

Sono state preparate diverse composizione di polipropilene modificato a differente percentuale (3, 5, 10% in peso) di anidride maleica e (3, 5, 10% in peso) di acido acrilico.

La figura 1 mostra il grafico della percentuale di monomero graffato al variare della percentuale di anidride maleica (AMH). La massima percentuale di graffaggio è di 1.2 % in peso con il 10% in peso di anidride maleica.

L'estrusione non può essere spinta ulteriormente ad elevati valori di graffaggio, in quanto, come riportato^[1], per alti valori comportano una maggiore percentuale di acqua assorbita dovuta alla presenza di gruppi carbossilici. Inoltre, considerando che lo scopo di questo lavoro di tesi è la sintesi di un rivestimento con proprietà anticorrosive, un eccessivo assorbimento di acqua ridurrebbe di molto la vita media del rivestimento.

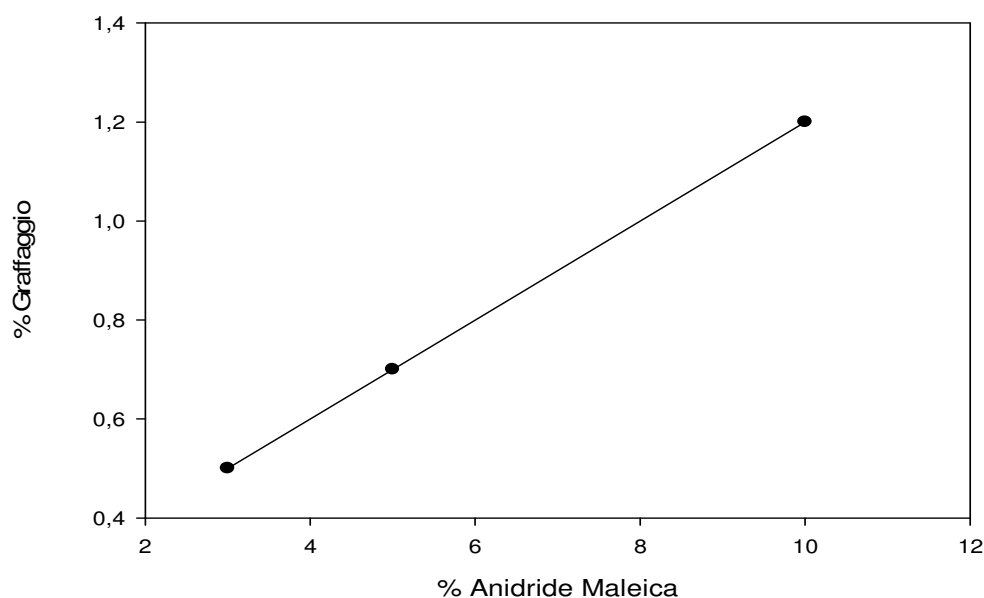


Figura 4.1.1: Effetto della concentrazione di Anidride Maleica

Di seguito viene riportata la tabella con la percentuale di Anidride Maleica con e la percentuale di graffaggio.

% peso di Anidride Maleica	% in peso di graffaggio
3	0.5
5	0.7
10	1.2

Tab1: % in peso MAH Vs % in peso graffaggio

Mentre la figura 2 il grafico della percentuale di monomero graffato al variare della percentuale di acido acrilico (AA). In questo caso la massima percentuale di acido acrilico graffato risulta essere del 6% in peso ottenuta con l'aggiunta del 10% in peso dell'acido

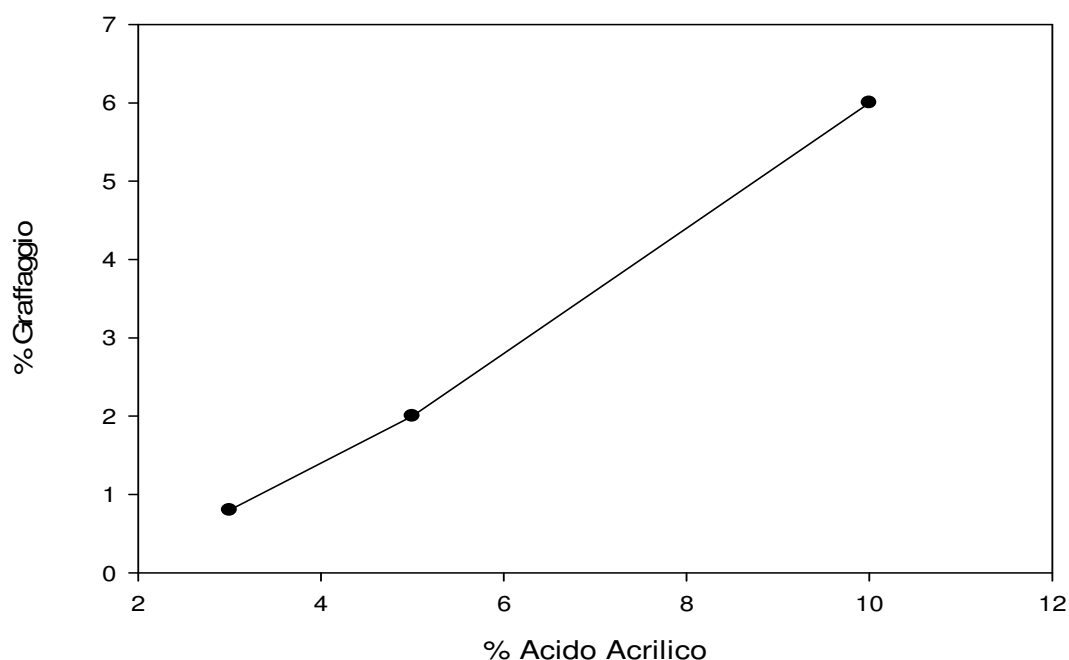


Figura 4.1.2: effetto della concentrazione di Acido Acrilico

% peso di Acido Acrilico	% in peso di graffaggio
3	0.8
5	2
10	6

Tab2: % in peso AA Vs % in peso graffaggio

La differente percentuale di graffaggio dei due diversi monomeri, può essere attribuita alla differente struttura e quindi a ragioni stereochimici.

Le percentuali in peso di monomero graffato sono state calcolate mediate titolazione acido-base descritta nel capitolo pretendete

I campioni sono stati verniciati spruzzando il rivestimento in polvere sulla lamiera pretrattata, quindi sono stati sottoposti a trattamento di cura per permettere la reticolazione della rivestimento.

Tipo di rivestimento	Nome campione
SUBSTRATO - PP-g-MAH (10% MAH)	S-PP-g-MAH1
SUBSTRATO - PP-g-AA (10% AA)	S-PP-g-AA1
SUBSTRATO - PP-g-MAH (10% MAH) + 10% TiO ₂	S-PP-g-MAH2
SUBSTRATO - PP-g-AA (10% AA) + 10% TiO ₂	S-PP-g-AA2
SUBSTRATO - PP-g-MAH (5% MAH)	S-PP-g-MAH3
SUBSTRATO - PP-g-AA (5% AA)	S-PP-g-AA3
SUBSTRATO - PP-g-MAH (5% AA)+10% TiO ₂	S-PP-g-MAH4
SUBSTRATO - PP-g-AA (5% AA) + 10% TiO ₂	S-PP-g-AA4
SUBSTRATO - PP-g-MAH (3% MAH)	S-PP-g-MAH5
SUBSTRATO - PP-g-AA (3% AA)	S-PP-g-AA5
SUBSTRATO -FEB (resina commerciale)	S-FEB
Percentuali in peso	

4.2 Spettroscopia infrarossa

Mediante spettroscopia ad infrarossi è stato possibile, ulteriormente, verificare l'effettiva presenza del gruppo carbonilico dei monomeri, anidride maleica e acido acrilico, Figura 3.

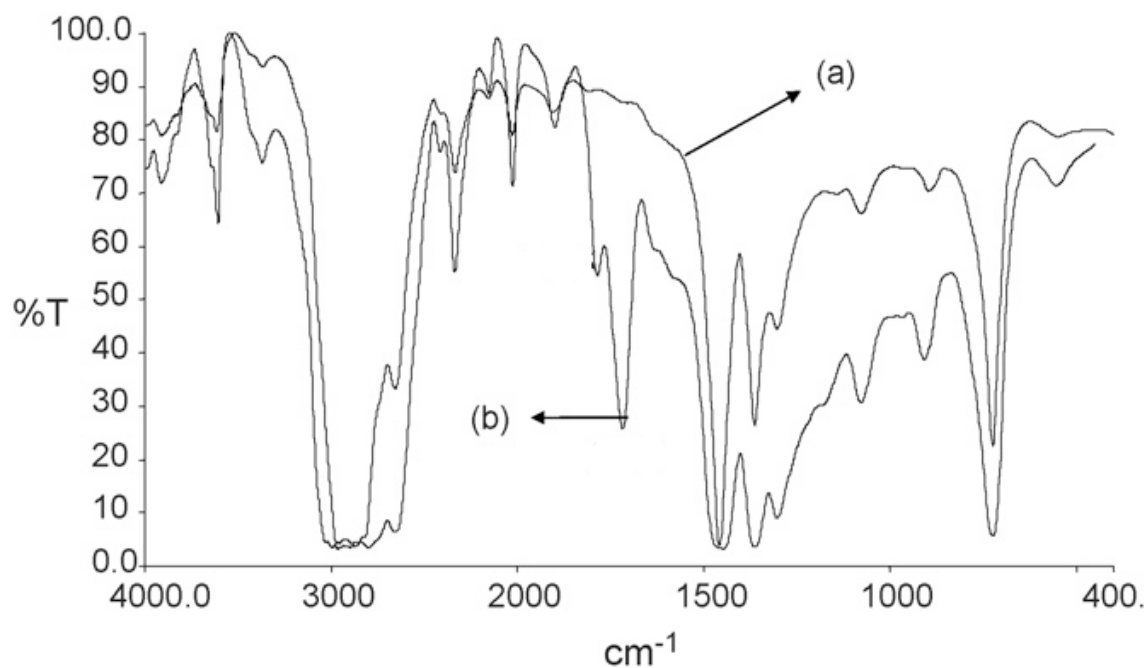


Figura 4.2.1: Spettro FTIR del (a) PP, (b) PP graffato

Dal confronto del spettro IR del PP graffato e non, si nota la presenza di un picco di assorbimento intorno a 1785 cm^{-1} corrispondente allo stranching simmetrico del legame (C=O) dell'anidride graffata come anello e un picco di assorbimento intorno ai 1715 cm^{-1} per il diacido ed infine un picco di assorbimento caratteristico del gruppo metile intorno ai 1165 cm^{-1} .

4.3 Calorimetria differenziale (DSC)

In questo paragrafo riporteremo solo i grafici di DSC del polipropilene graffato con anidride maleica in quanto, sia variando la percentuale di monomero graffato che il tipo di monomero, anidride maleica o acido acrilico, il profilo di temperatura rimane pressoché invariato.

Al fine di confrontare le proprietà termiche dei tre campioni, sono stati ottenuti grafici di sovrapposizione rispetto ai tre cicli di temperatura (riscaldamento – raffreddamento - riscaldamento).

I cicli di riscaldamento sono due in quanto il primo serve ad annullare la storia termica del materiale ed eventuali effetti di trattamenti precedenti.

In figura 4.3.1 è rappresentato il primo ciclo di riscaldamento rispetto al comportamento endotermico dei tre campioni (primo scan)

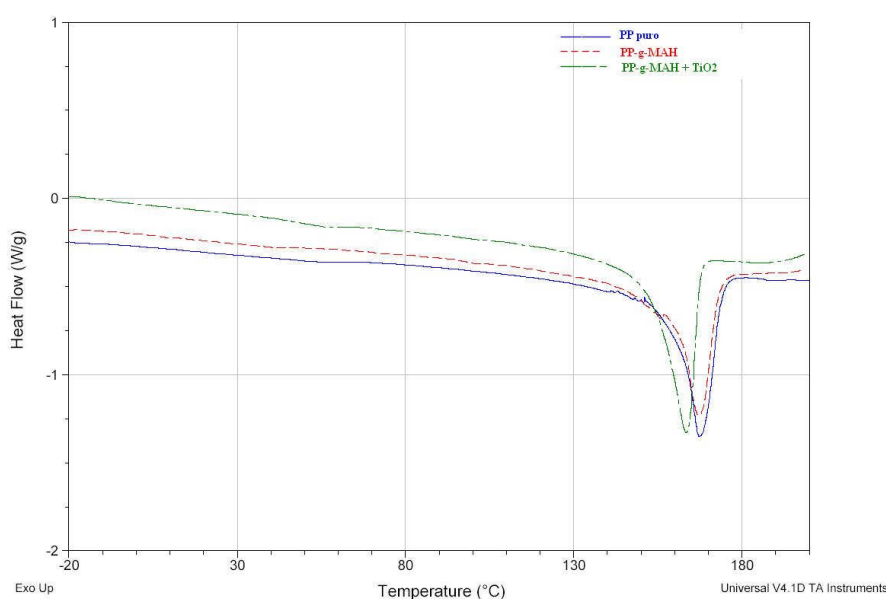


Figura 4.3.1: DSC primo scan

Il picco si verifica in corrispondenza della fusione del materiale e la temperatura del punto di minimo rappresenta la temperatura di fusione (T_f). L'area sottesa è il calore di fusione (ΔH_f), ovvero il calore fornito dal macchinario necessario alla reazione endotermica di fusione. La temperatura di onset (T_{onset}) rappresenta invece il valore di

temperatura alla quale avvengono i primi processi di fusione a più bassa energia legati alla fase amorfa del polimero.

Campione	T_f (°C)	T_{onset} (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP puro	167	160	71.1	51.5
S-PP-g-MAH 1	167	160	61.7	44.7
S-PP-g-MAH2	163	153	58.8	42.7

Tab. 3.1

La temperatura di fusione e la temperatura di onset non variano sostanzialmente tra polipropilene puro e quello modificato. Il polipropilene caricato al 10% mostra invece un lieve abbassamento di entrambi i valori, legato alla presenza del biossido di titanio e quindi all'effetto diluente sulla matrice cristallina. Il motivo principale per cui non vi sono evidenti variazioni è legato alla natura inorganica del rinforzo particellare, che non modifica la struttura chimica della matrice polimerica. Come conseguenza la T_f del polipropilene resta inalterata.

Diverso è il discorso per il calore di fusione ed il grado di cristallinità, tendenti entrambi a diminuire in proporzione alla percentuale di nanoparticelle immesse. Questo effetto è dovuto probabilmente alla formazione all'interno del nanocomposito di agglomerati di TiO₂ che tendono a disturbare il movimento delle macromolecole atte a formare cristalliti.

In figura 4.3.2è rappresentato il secondo ciclo di riscaldamento (terzo scan).Le curve presentano un andamento più armonico rispetto al precedente, dimostrazione che è stata annullata ogni memoria termica o meccanica del materiale.

Le considerazioni fatte per il primo ciclo sono valide anche in questa analisi, in quanto l'andamento generale dei dati (mostrato in tabella 4) rispecchia quello precedente, con piccole differenze in termini numerici, comunque non significative ai fini dell'analisi. La temperatura di fusione e quella di onset risultano più basse in questo

ciclo per i tre campioni, mentre il grado di cristallinità ed il calore di fusione aumentano.

Queste variazioni sono legate al tipo di raffreddamento ed alla velocità con cui è stato condotto. Il raffreddamento utilizzato in questa analisi è un processo controllato, il che spiega la probabile formazione di un numero maggiore di cristalli (maggiore cristallinità). L'alta velocità della rampa di raffreddamento (20 °C/min), ha portato alla formazione di cristalliti di dimensioni minori e di minore energia dei precedenti e quindi caratterizzati da temperature di fusione più basse.

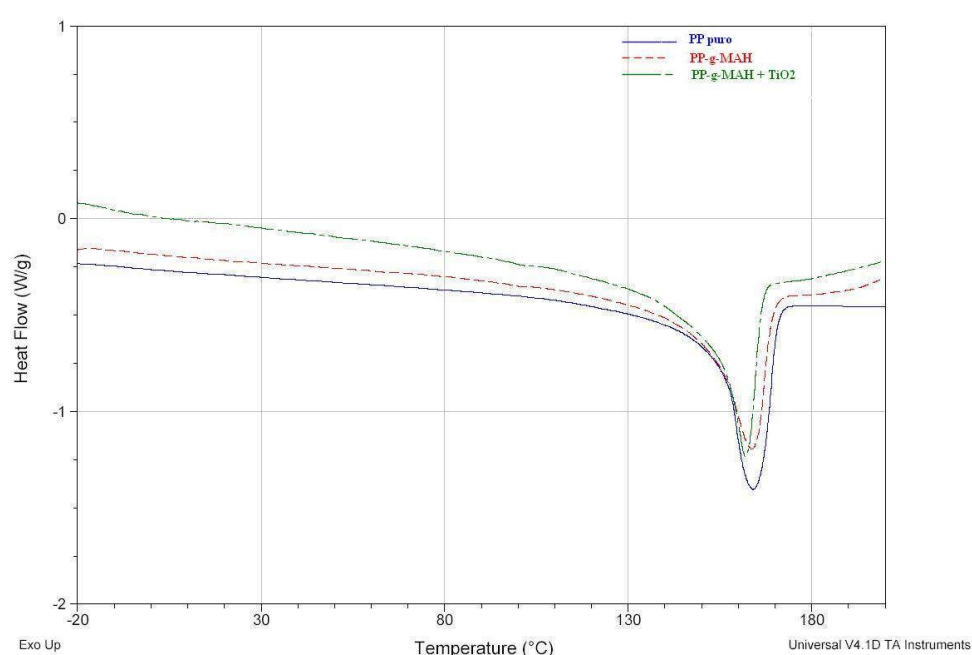


Figura 4.3.2: DSC terzo scan

Campione	T_f (°C)	T_{onset} (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP puro	164	155	85.8	62.2
S-PP-g-MAH1	164	151	76.8	55.7
S-PP-g-MAH2	162	153	69.1	50.1

Tab 4

Il processo di raffreddamento (secondo scan) è illustrato nella Figura 4.3.3

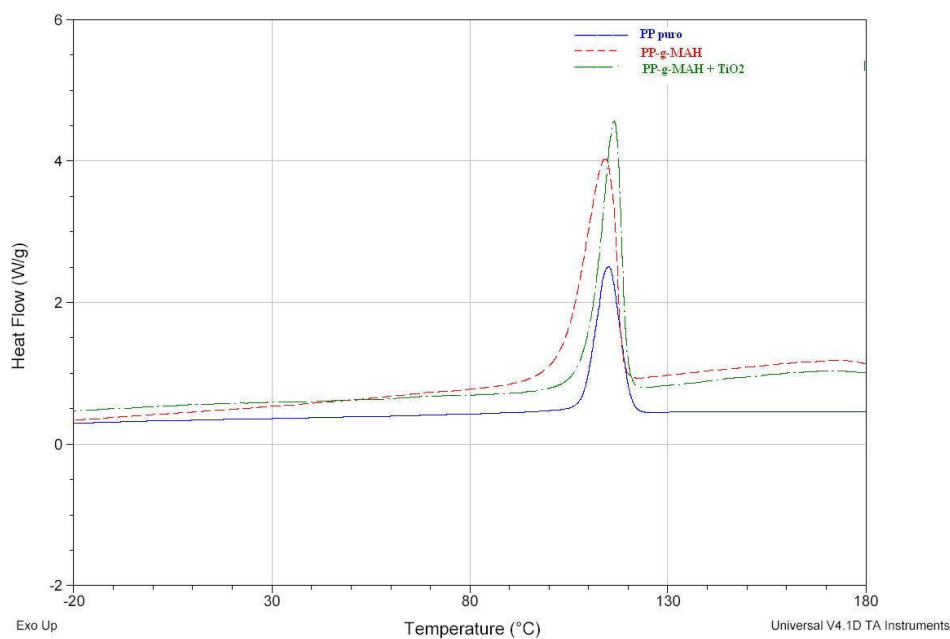


Figura 4.3.3: DSC secondo scan

Questo grafico mostra un picco esotermico di cristallizzazione il cui massimo rappresenta la temperatura di cristallizzazione (T_c) del campione. L'area sottesa dal picco è l'entalpia di cristallizzazione

(ΔH_c), ovvero il calore sottratto al materiale per avviare il processo di cristallizzazione. I valori numerici sono riportati nella tabella 5

Campione	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)
PP puro	115.0	95,5
S-PP-g-MAH1	114.0	76.8
S-PP-g-MAH2	116.5	69.1

Tab.6

Da questi dati emerge che la temperatura di cristallizzazione non varia per i tre campioni, infatti le nanoparticelle di biossido di titanio non hanno alcun effetto sulla capacità di nucleazione della matrice polimerica. L'entalpia di cristallizzazione decresce all'aumentare delle nanocariche perchè esse disturbano la formazione di strutture cristalline portando come conseguenza un abbassamento del calore sottratto che serve alla cristallizzazione.

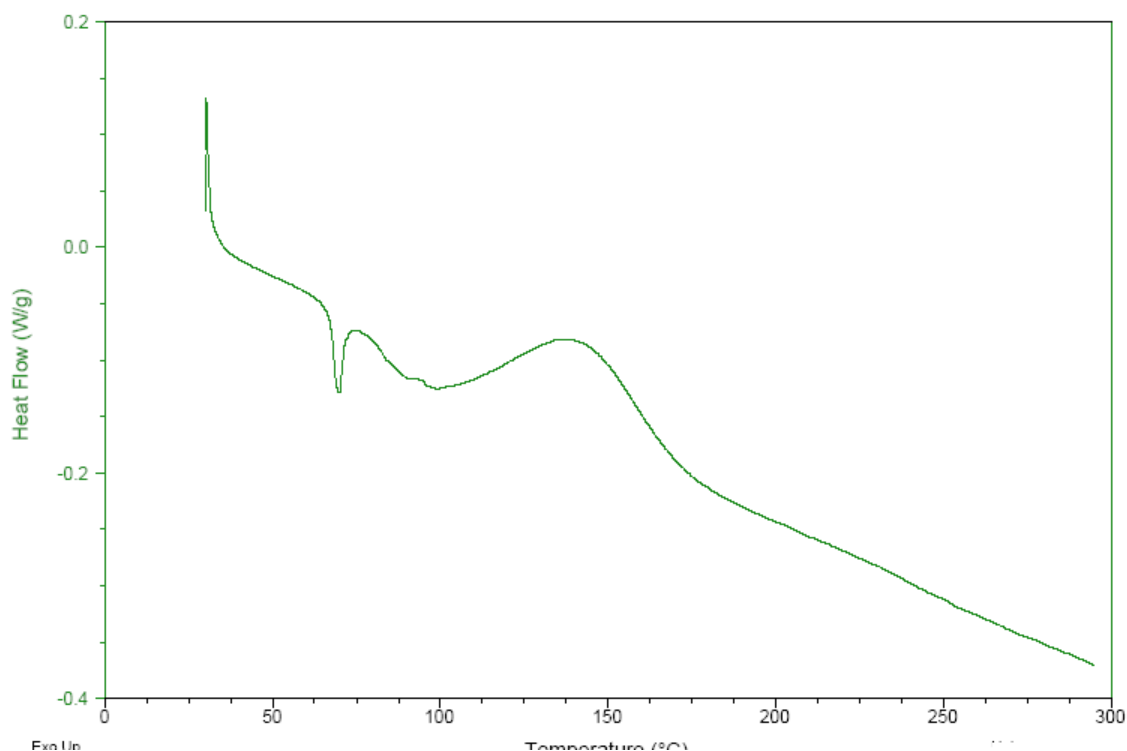


Figura 4.3.5: DSC sul campione di resina commerciale

La resina presenta una temperatura di transizione vetrosa minore di 50 °C, un picco di fusione intorno ai 60 °C ed una temperatura di cura di circa 150 °C.

Nella figura 4.3.5 è mostrata la scansione effettuata nel range di temperatura 20-150°C su di un campione di vernice commerciale del peso di circa 15 mg prelevata dal substrato metallico di acciaio mediante un bisturi.

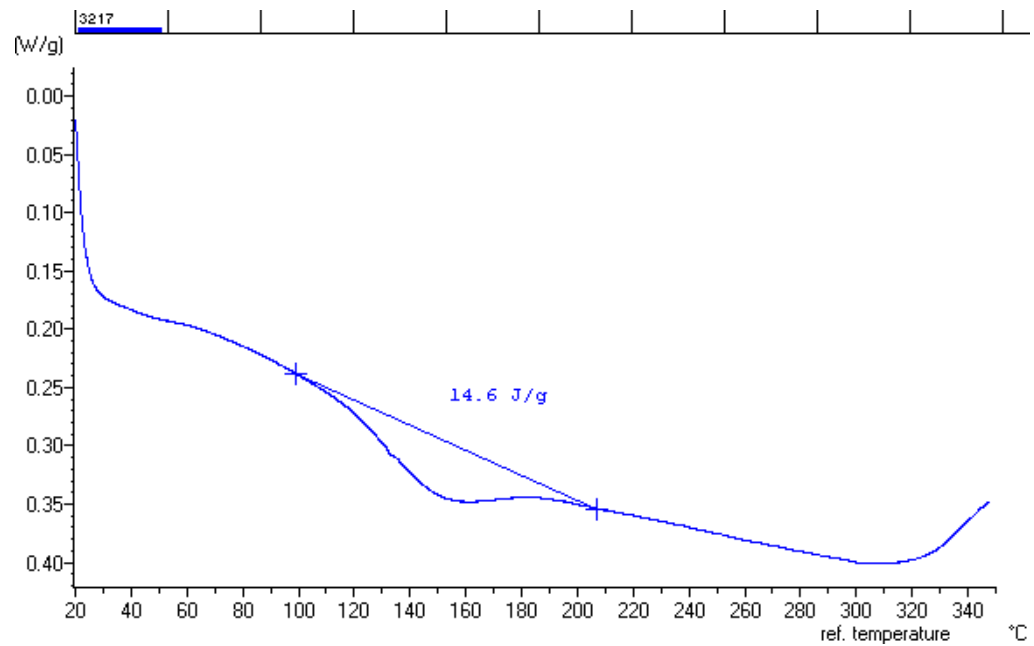


Figura 4.3.5: DSC sul campione di resina commerciale prelevato dal campione

Dall'andamento della curva si evince che il campione non presenta residui di cura per cui, in queste condizioni, ci si aspetta che il rivestimento sia molto compatto e che offra delle buone prestazioni dal punto di vista della protezione

4.4 Termogravimetria (TGA)

Dalle curve ricavate è possibile ricavare informazioni sul comportamento delle nanoparticelle rispetto alla stabilità termica del polimero.

In Figura 4.4.1 è rappresentata la perdita percentuale in peso del campione, in questo caso PP puro, rispetto alla temperatura.

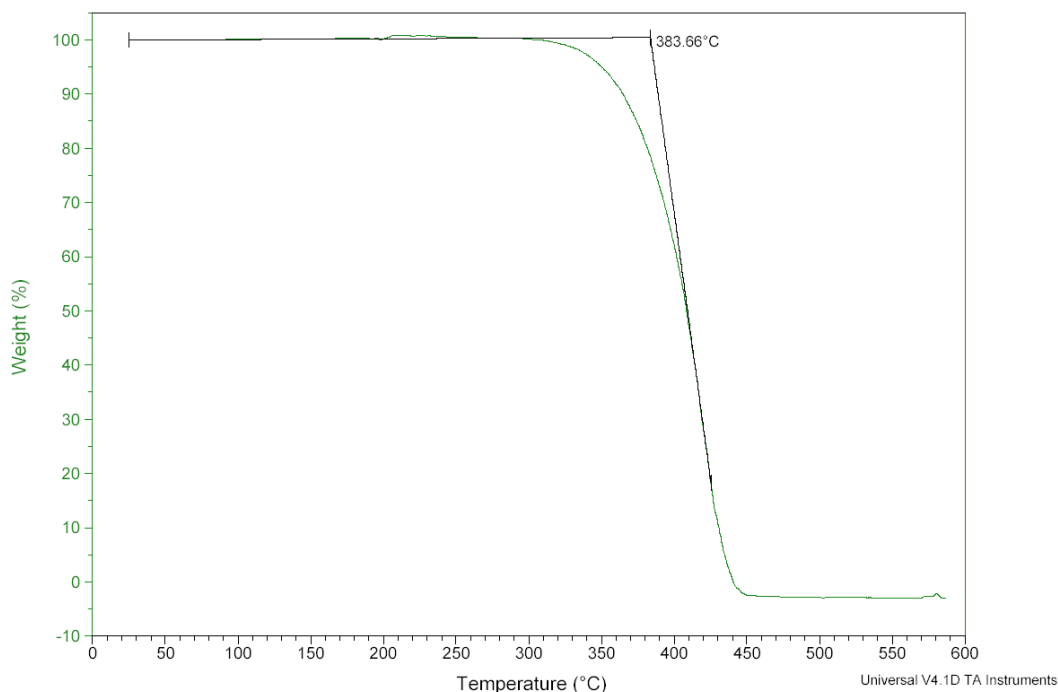


Figura 4.4.1: TGA del PP puro

Il valore indicato sul grafico rappresenta la temperatura alla quale la matrice comincia a degradarsi in modo evidente. Questo valore risulta minore nel caso dei nanocompositi, in quanto essi a parità di massa presentano una minore percentuale in peso di polimero cristallino.

Il grafico 4.4.2 riporta la perdita percentuale in peso in funzione della temperatura dei nanocompositi caricati

Mentre il grafico in Figura 4.3.3, rappresenta la perdita percentuale di una resina commerciale presa come riferimento per confrontare le prestazioni anticorrosive dei rivestimenti oggetto del lavoro di studio

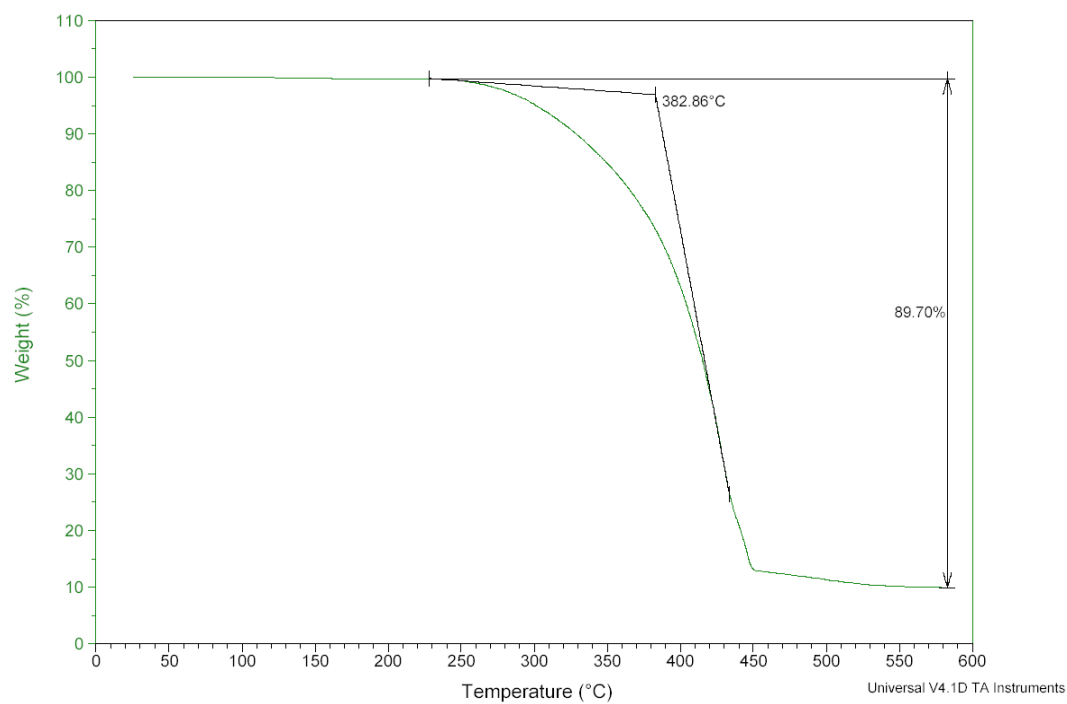


Figura 4.4.2: TGA del S-PP-g-MAH2

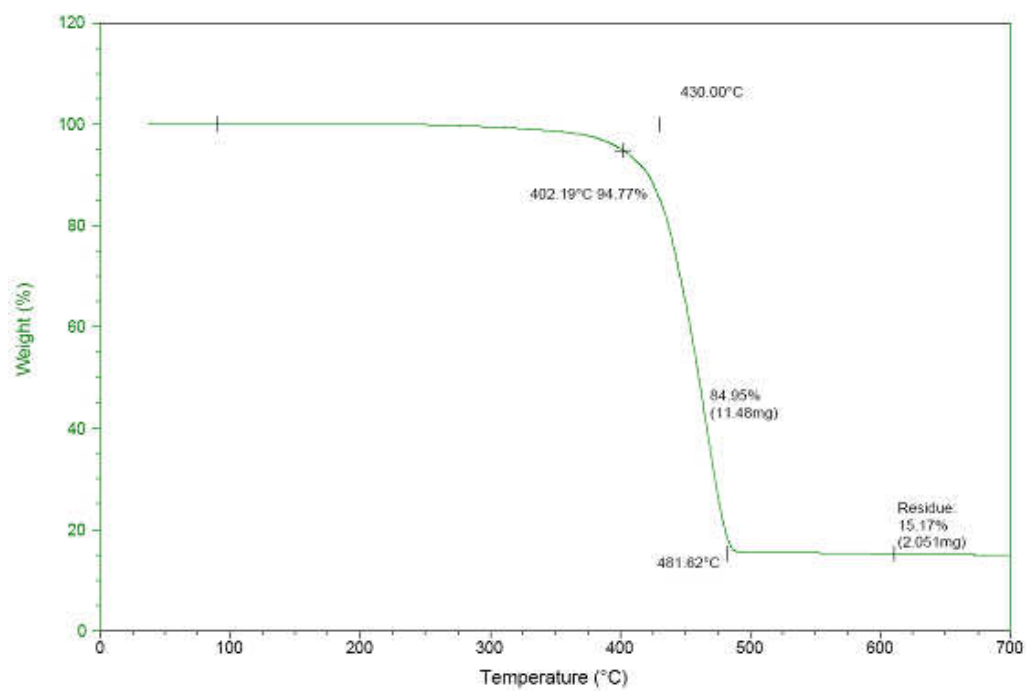


Figura 4.4.3: TGA della vernice commerciale

4.5 NEBBIA SALINA

Due set di campioni sono stati esposti ad una nebbia salina per 1500 ore. Ogni set di campione è formato da due gruppi, uno con provini in cui sono stati praticati un taglio longitudinale di circa 4 mm sul rivestimento, i modo che il metallo del substrato venga in contatto con la nebbia salina e l'atro integro. Dalla Figure possiamo vedere visivamente le condizioni dei provini dopo l'esposizione alla nebbia salina, ogni figura presenta i provini on tagliati sulla sinistra e quelli tagliati sulla destra.



Figura 4.5.1: Sistema: S-PP-g-AA1

Come si evince dalla figura dopo 1500 ore di esposizione alla nebbia salina, il campione integro non presenta tracce di corrosione, segno che l'elettrolita non permea attraverso il rivestimento. E allo stesso tempo, non si notano segni di vesciche che indicano la perdita dell'adesione tra il rivestimento e il substrato.

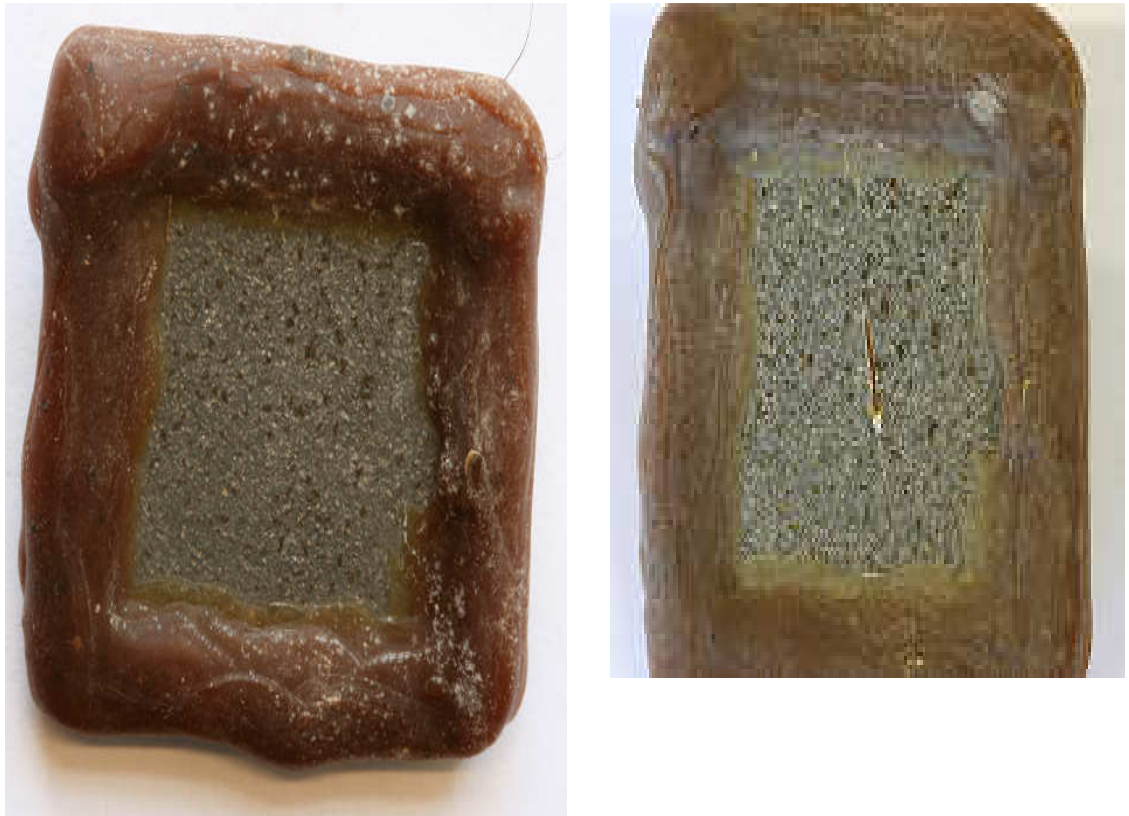


Figura 4.5.2: Sistema:S-PP-g-MAH1

Il campione integro presenta piccole tracce di corrosione rappresentate dalle piccole macchie diffuse sulla superficie del metallo, segno che l'elettrolita permea attraverso il rivestimento, ma non si notano segni di vesciche tra il rivestimento e il substrato. Dopo 1500 ore (circa 62 giorni) di esposizione alla nebbia salina, presenta buone caratteristiche anticorrosive.



Figura 4.5.4: Sistema: S-PP-g-AA2



Figura 4.5.4: Sistema: S-PP-g-MAH2

Dalle Figure 4.5.3 e 4.5.4, non è possibile valutare la presenza di fenomeni corrosivi sulla superficie del metallo, data la presenza di biossido di titanio utilizzato come pigmento. Ma da una prima analisi visiva, non si notano vesciche superficiali.

Come sarà poi confermato dai test di Impedenza, dopo 1500 ore di esposizione, entrambi i rivestimenti forniscono ottime prestazioni anticorrosive.

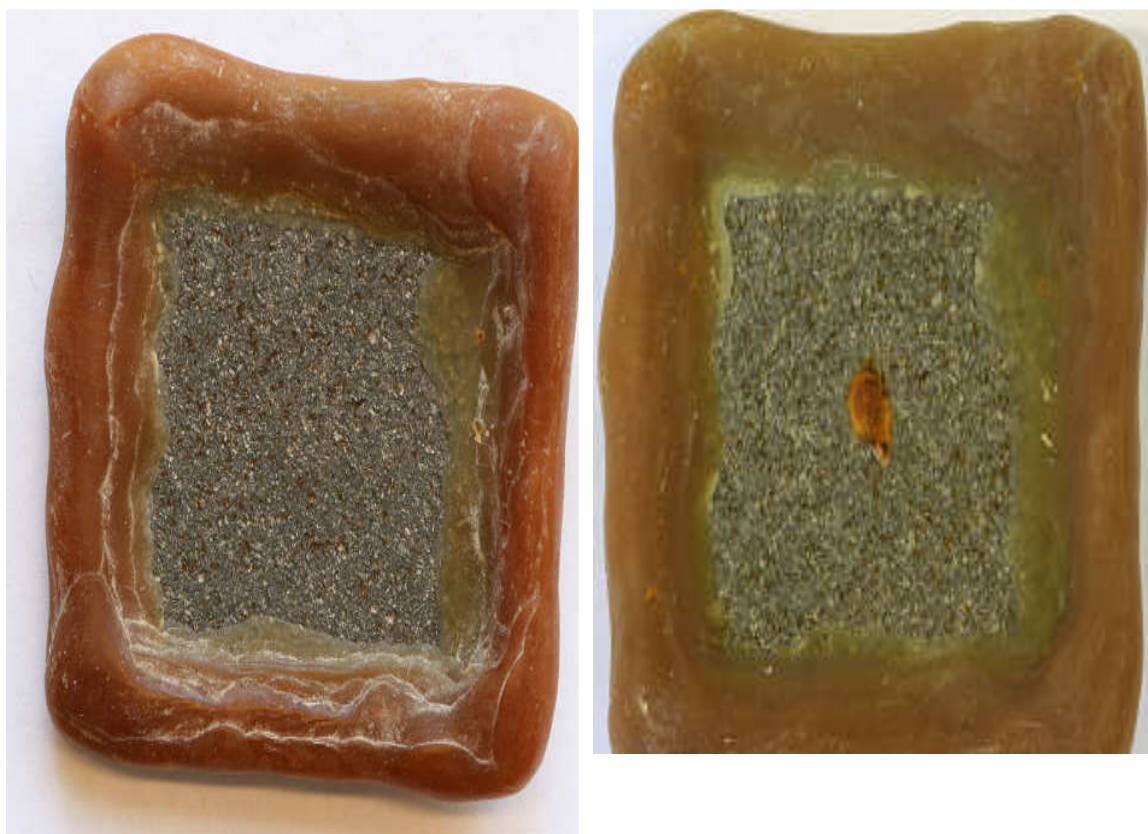


Figura 4.5.5: Sistema: S-PP-g-MAH3.

Anche in questo caso, come nel caso del campione di figura 4.5.1, il campione integro presenta piccole tracce di corrosione rappresentate dalle piccole macchie diffuse sulla superficie del metallo, che dimostra buone caratteristiche anticorrosive.

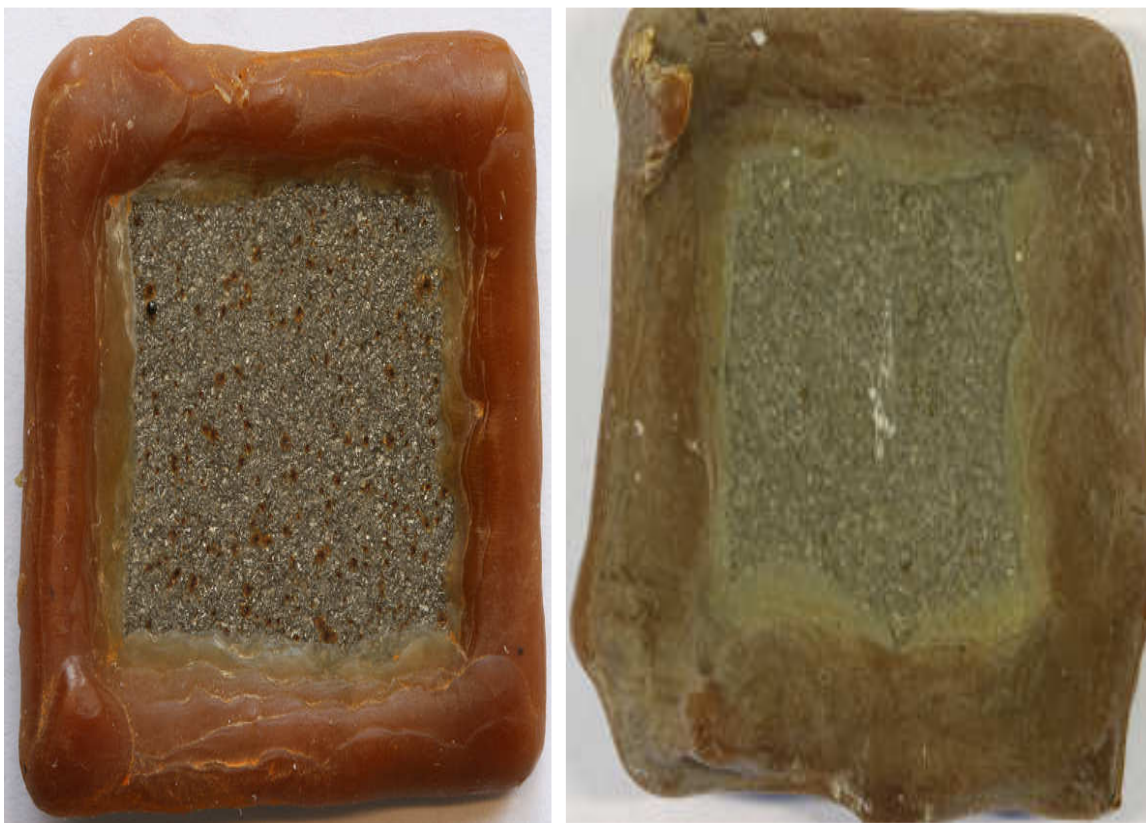


Figura 4.5.6: Sistema: S-PP-g-AA3

La Figura 4.5.6 rappresenta il sistema: S-PP-g-AA3, confrontando il seguente campione con il campione della Figura 4.5.1., si nota la comparsa di sul campione integro di tracce diffuse di corrosione, rispetto al campione di Figura 4.5.1, dovute ad una scarsa adesione del rivestimento sul substrato, giustificata da una percentuale minore di gruppi polari necessari per garantire al rivestimento un'adesione adeguata al substrato.

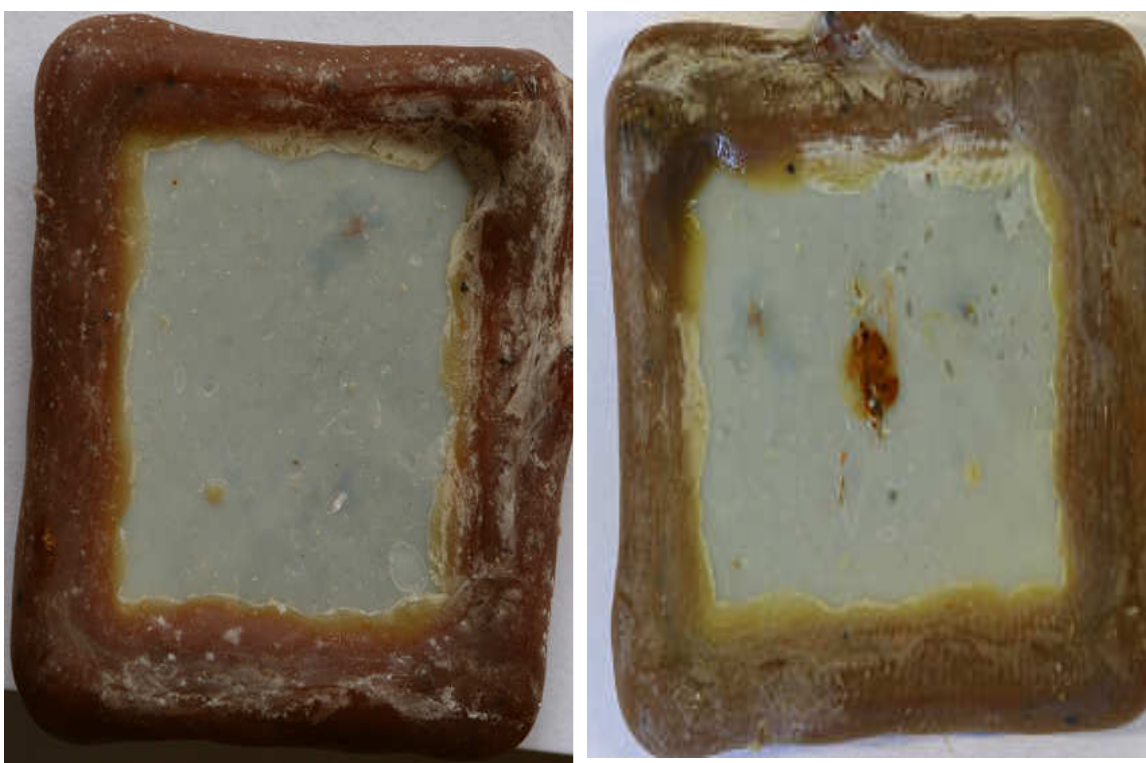


Figura 4.5.7: Sistema: S-PP-g-MAH4

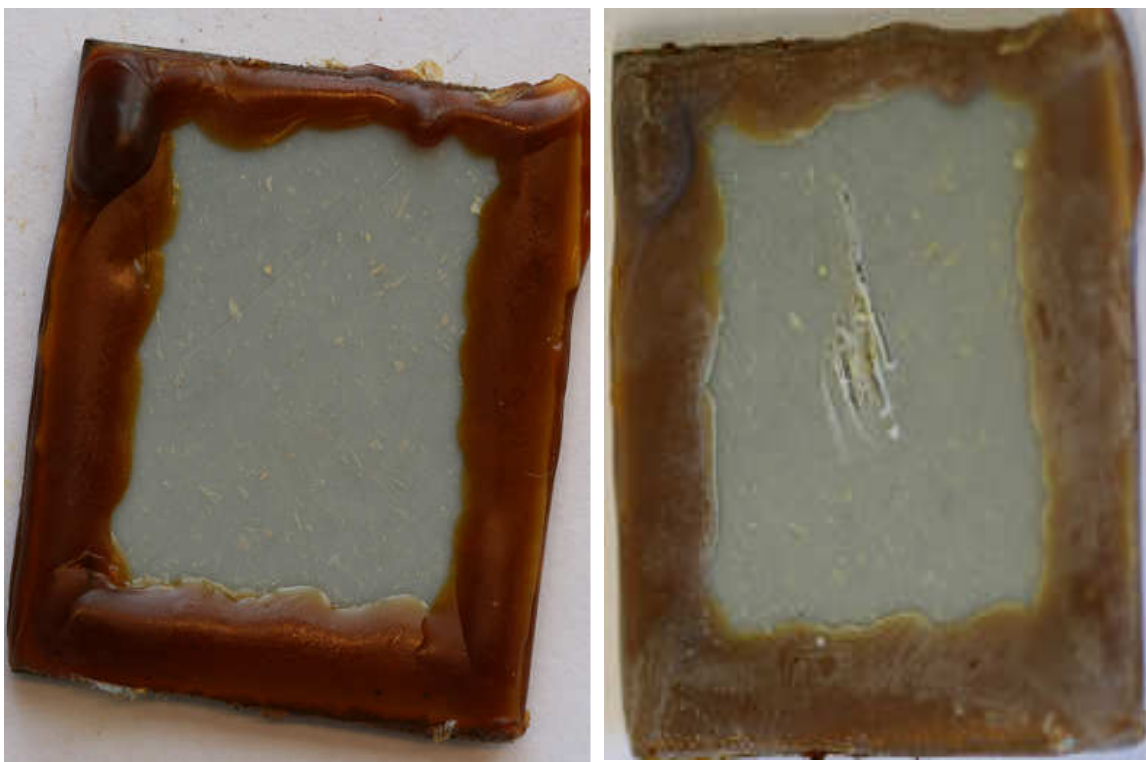


Figura 4.5.8: Sistema: S-PP-g-AA4

Anche in questo caso, come nel caso dei rivestimenti precedetti contenete il pigmento di biossido di titanio, non è possibile valutare la presenza di fenomeni corrosivi sulla superficie del metallo. Ma da una prima analisi visiva, non si notano vesciche superficiali.



Figura 4.5.9: Sistema: S-PP-g-MAH5.

Come si può notare dalla figura 3.5.9, il rivestimento mostra chiaramente i segni di fenomeni corrosivi in atto un po' su tutta la superficie dello stesso e formazioni di vesciche, che denota una non adeguata protezione del substrato.

4.6 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è stata impiegata per valutare le proprietà del sistema substrato-rivestimento, confermare le prove di esposizione e comprendere meglio il meccanismo di degradazione del rivestimento.

La seguente sezione descrive i risultati ottenuti per un sistema substrato-rivestimento immerso in una soluzione al 3,5% di NaCl a diversi tempi di immersione. Dove con “giorno 0” indichiamo il valore subito dopo immersione del campione nella soluzione di NaCl.

Il setup degli esperimenti è stato descritto nel capitolo precedente, i dati ottenuti dagli esperimenti sono stati analizzati e fittati mediante il software ZView 3.0 usando il circuito equivalente o più appropriato alle condizioni del rivestimento.

I dati sono presentati come grafici di Bode e Nyquist con il corrispondente circuito equivalente, come discusso nel capitolo precedente.

I dati ottenuti dal fitting sono presentati sotto forma di grafici che descrivono la “resistenza del rivestimento vs tempo di immersione” e “capacità del rivestimento vs tempo di immersione”, dove ogni punto del grafico rappresenta il valore della resistenza o capacità del rivestimento per uno specifico periodo di tempo.

In questo paragrafo sono stati riportati solo i dati relativi ai rivestimenti ottenuti graffiando il polipropilene con il 10% e 5% di anidride maleica e acido acrilico, e quelli caricati con le nanopolveri di biossido di titanio, in quanto hanno mostrato ottime caratteristiche anticorrosive.

4.6.1 S-PP-g-MAH1

Il sistema S-PP-g-MAH1, consiste in un substrato metallico sabbiato e rivestito con un rivestimento di polipropilene graffato con anidride maleica senza l'aggiunta di pigmenti.

I grafici di Bode e Nyquist per questo sistema sono riportati in Figura 1 e 2, i quali mostrano il comportamento del rivestimento a diversi tempi di immersione. Le misure sono state effettuate in un intervallo di frequenza decrescente, che vanno da 10^5 Hz fino a 0.1 Hz.

Dalla figura si nota che per alti valori di frequenza (HF) del modulo dell'impedenza $|Z|$, il rivestimento presenta un'alta stabilità, la quale rimane costante anche dopo 60 giorni di immersione.

A basse frequenze (LF), si nota un comportamento stabile durante tutto il periodo di immersione.

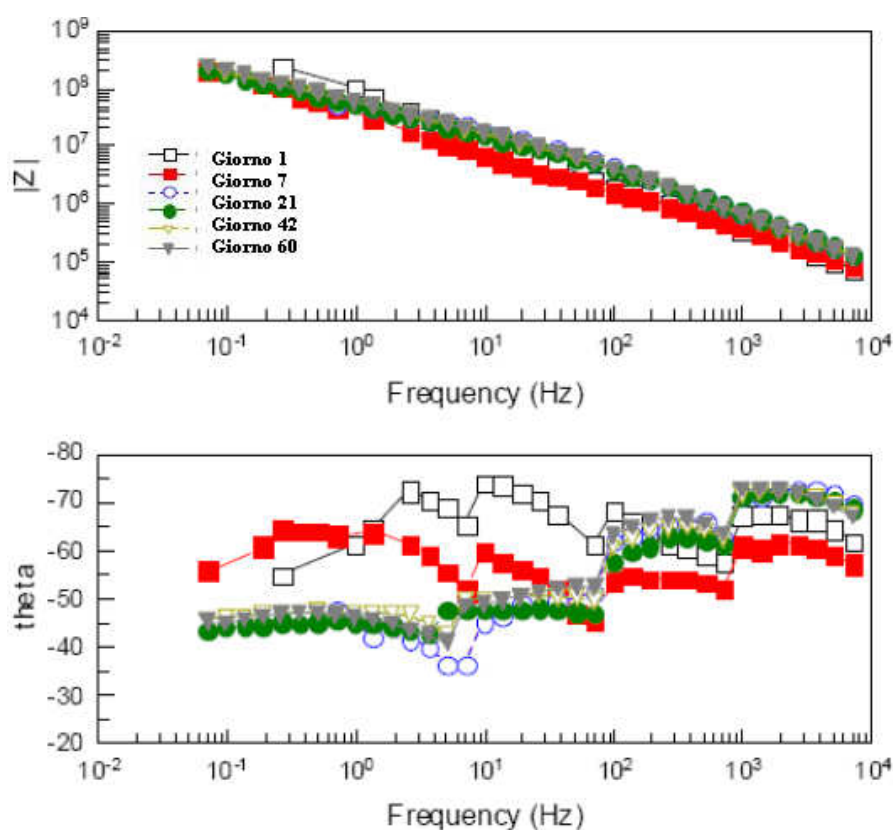


Figura 1: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-MAH1

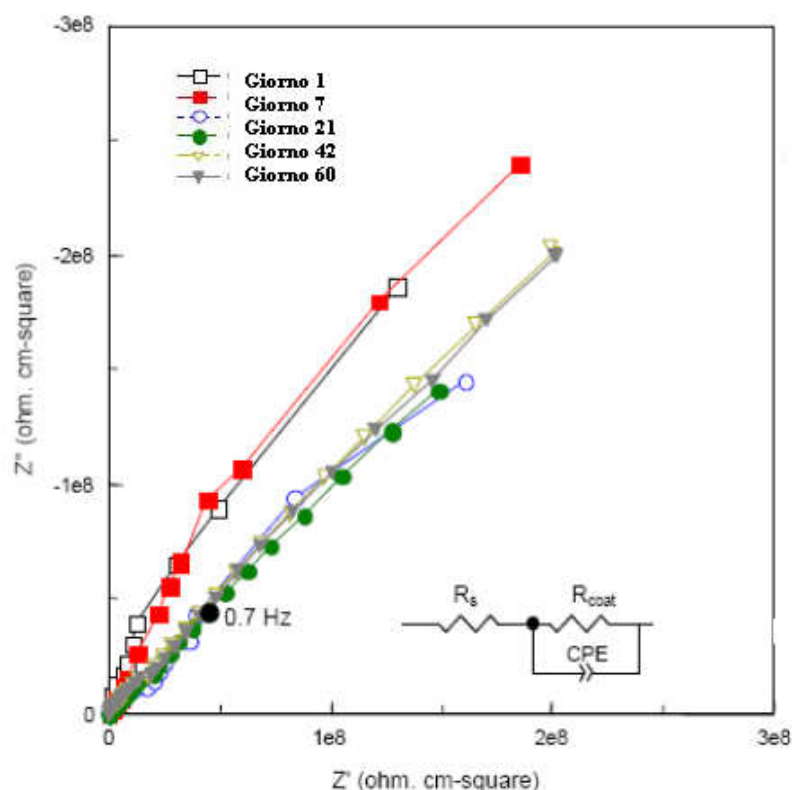


Figura 2: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-MAH1

L'impedenza rappresenta vari step di degradazione del sistema rivestito.

Con l'aumentare del tempo di immersione, l'angolo di fase diminuisce nella zona delle basse frequenze, questo significa che il rivestimento non ha più un comportamento capacitivo puro, il motivo di questo risiede nel fatto, che con l'aumentare del periodo di immersione, l'elettrolita riesce a penetrare all'interno del rivestimento.

L'acqua assorbita dal rivestimento, modifica la risposta capacitiva del rivestimento dato che la costante dielettrica dell'acqua (80,1 a 20°C) è molto più grande della costante dielettrica del rivestimento organico (2 – 8 a 20°C), come descritto nel capitolo precedente.

Con l'aumentare il periodo di immersione, la resistenza del rivestimento diminuisce, a causa sia dell'assorbimento di acqua che delle specie ioniche^[2,3]

Il grafico della resistenza e della capacità del sistema: substrato – PP-g-MAH, al variare del tempo di immersione sono presentati in Figura 3 e Figura 4.

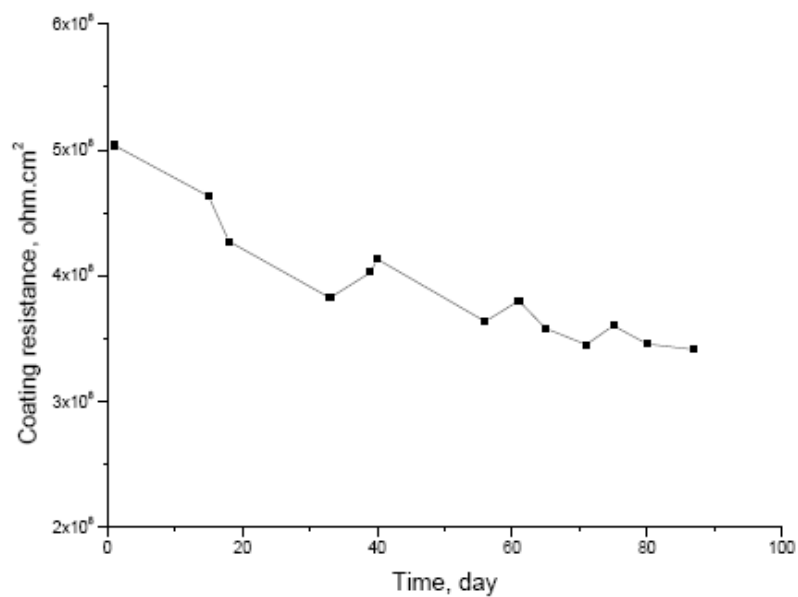


Figura 3: resistenza del rivestimento Vs tempo di immersione

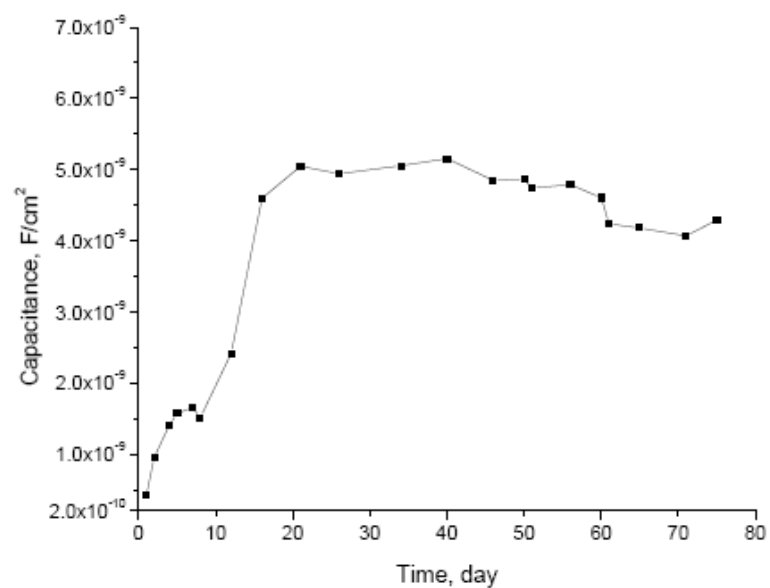


Figura 4: capacità del rivestimento Vs tempo di immersione

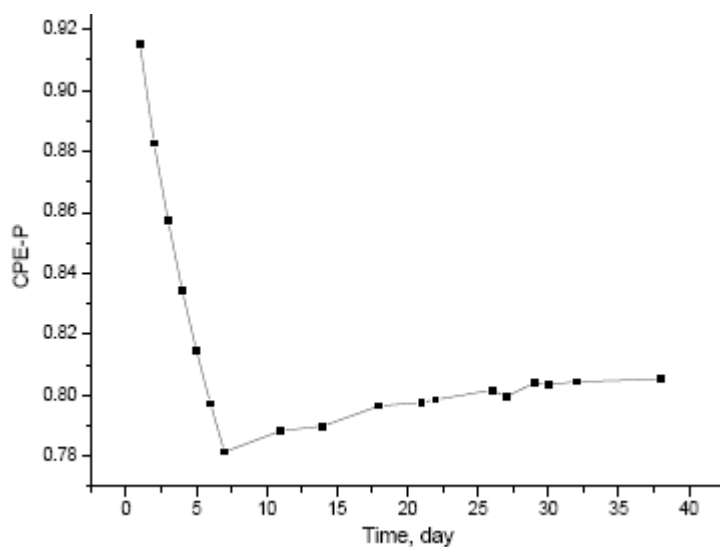


Figura 5: CPE-P del rivestimento Vs tempo di immersione

Dalla Figura 3, si vede che la resistenza del rivestimento diminuisce gradualmente, mentre dalla Figura 4, la capacità o acqua assorbita, aumenta nella stessa misura per i primi 10 gironi di immersione.

Dopo questo iniziale aumento, non si verificano più variazioni significative della resistenza e dalla capacità del rivestimento, dovuti alla esigua quantità di acqua che il rivestimento può assorbire.

Inizialmente, il rivestimento si comporta come un condensatore ideale, come si vede dalla Figura 5 del CPE-P successivamente, diminuisce con l'aumentare della quantità di acqua assorbito.

4.6.2 S-PP-g-AA1

Il sistema S-PP-g-AA1, consiste in un substrato metallico sabbiato e rivestito con un rivestimento di polipropilene graffato con acido acrilico, senza l'aggiunta di pigmenti o altro.

I grafici di Bode e Nyquist per questo sistema sono riportati in Figura 6 e 7, i quali mostrano il comportamento del rivestimento a diversi tempi di immersione. Le misure sono state effettuate in un intervallo di frequenza decrescente, che vanno da 10^5 Hz fino a 0.1 Hz.

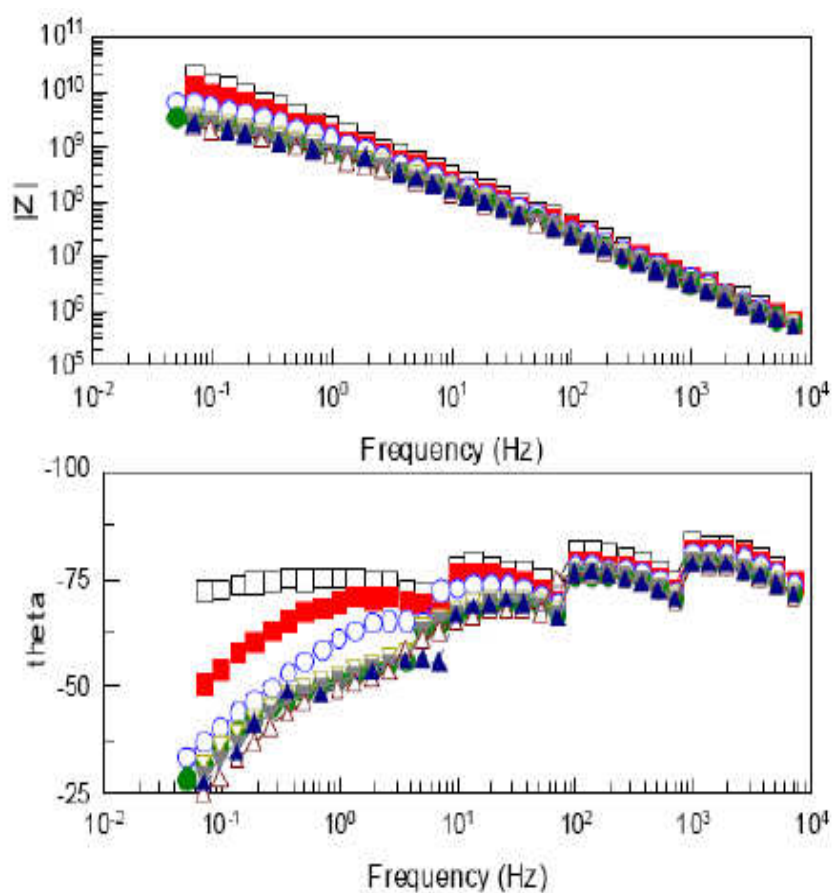


Figura 6: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-AA1

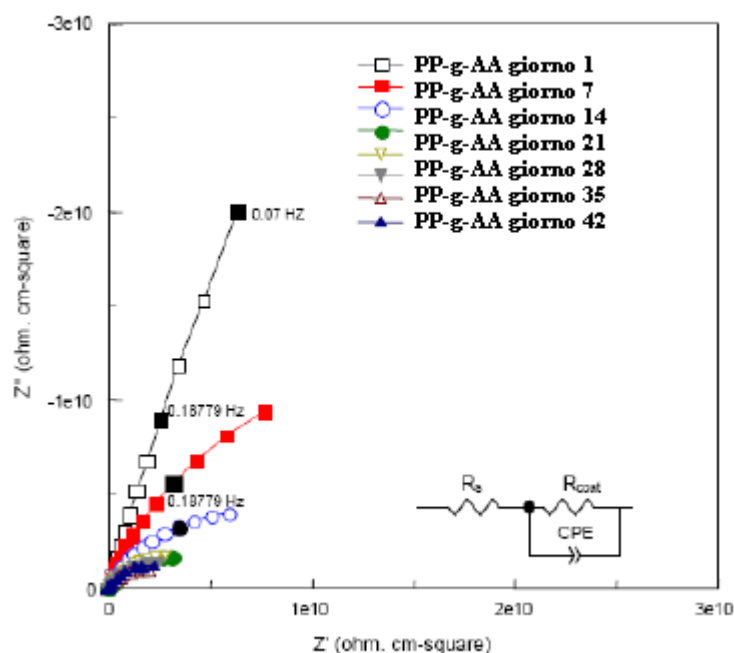


Figura 7: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-AA1

Anche in questo caso, come nel caso del sistema precedente si osserva, per alti domini di frequenza, che il rivestimento presenta un'alta stabilità, la quale rimane costante anche dopo 42 giorni di immersione.

Mentre per bassi domini di frequenza, si osserva un lieve abbassamento del modulo dell'impedenza questo significa che il rivestimento non ha più un comportamento capacitivo puro, dovuto alla presenza dell'elettrolita e dell'acqua all'interno dello stesso.

Osservando i grafici di Figura 1 e 6, rispettivamente del polipropilene graffato con anidride maleica e quello con acido acrilico, si osserva che nel primo caso, il modulo dell'impedenza è di circa un ordine di grandezza inferiore al secondo, questo significa che il rivestimento formato da PP-g-AA esplica un'azione protettiva nei confronti del rivestimento migliore rispetto a quello formato da PP-g-MAH, dovuto ad una maggiore percentuale di monomero graffato, che comporta una maggiore adesione al rivestimento.

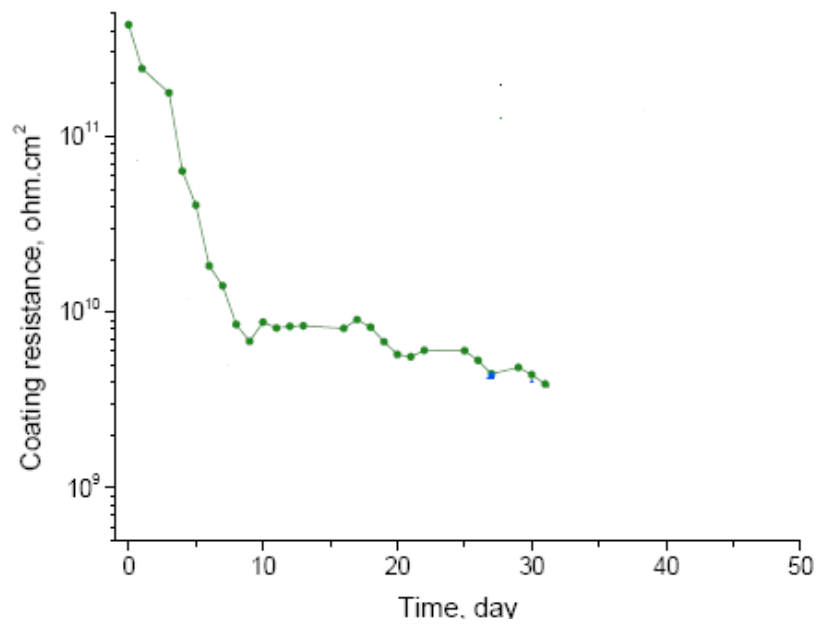


Figura 8: resistenza del rivestimento Vs tempo di immersione

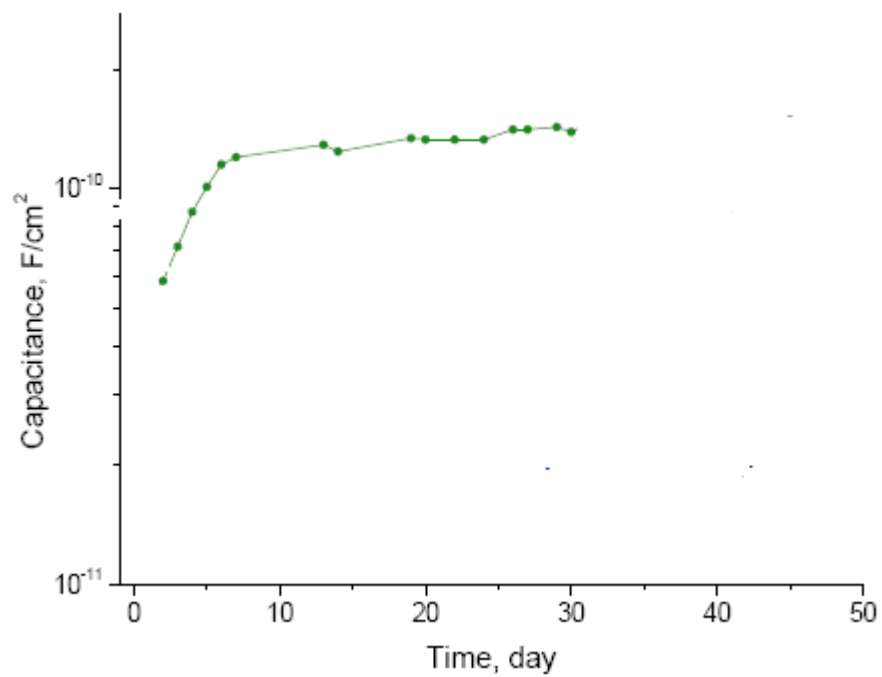


Figura 9: capacità del rivestimento Vs tempo di immersione

La resistenza del rivestimento diminuisce gradualmente Figura 8, dopo 10 giorni di immersione, per poi diventare quasi stabile per un valore di circa 10^{10} ohm cm²,

mentre dalla Figura 4, la capacità, aumenta nella stessa misura per i primi 10 gironi di immersione per poi stabilizzarsi intorno ai 10^{10} F/cm².

Dopo questo iniziale aumento, non si verificano più variazioni significative della resistenza e dalla capacità del rivestimento, dovuti alla esigua quantità di acqua che il rivestimento può assorbire.

4.6.3 S-PP-g-MAH2

Il sistema S-PP-g-MAH2, consiste in un substrato metallico sabbiato e rivestito con un rivestimento di polipropilene graffato con anidride maleica con l'aggiunta del 10% in peso TiO_2 come pigmento. L'aggiunta di pigmenti conferisce la rivestimento una maggiore capacità protettiva nei confronti del substrato.

I grafici di Bode e Nyquist per questo sistema sono riportati in Figura 10 e 11, i quali mostrano il comportamento del rivestimento a diversi tempi di immersione. Le misure sono state effettuate in un intervallo di frequenza decrescente, che vanno da 10^5 Hz fino a 0.1 Hz.

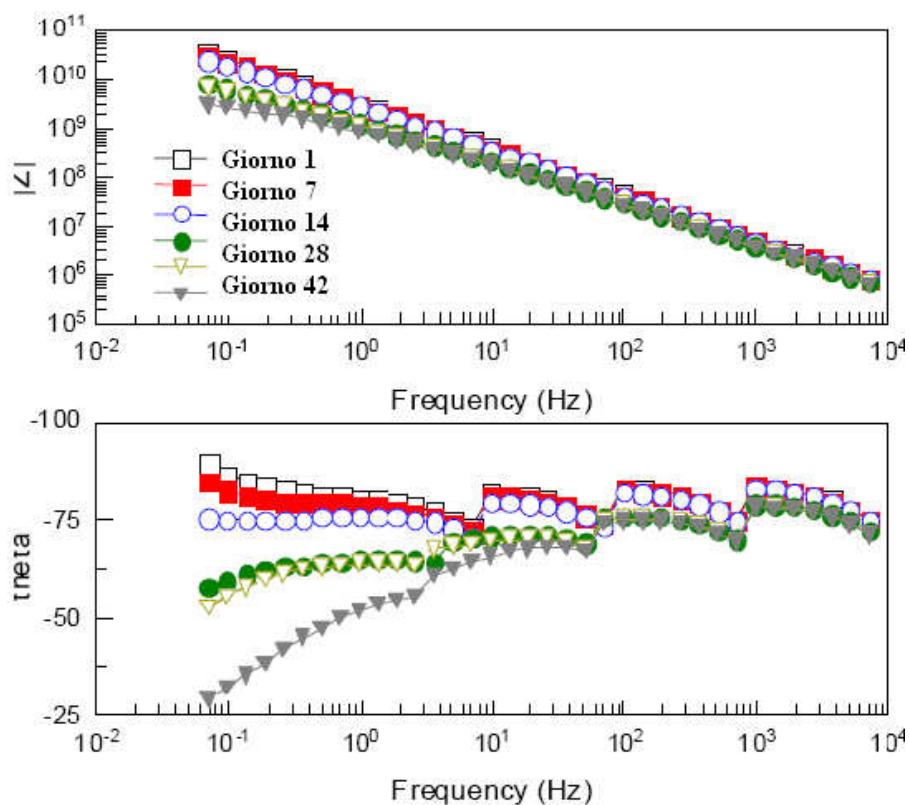


Figura 10: diagramma di Bode: S-PP-g-MAH2

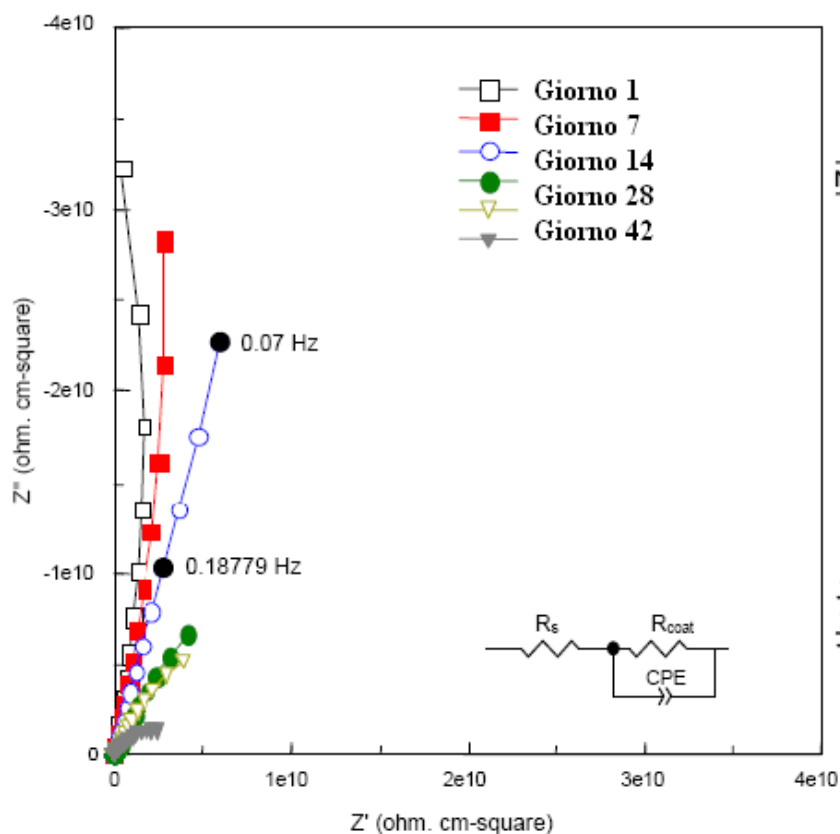


Figura 11: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-MAH2

Confrontando i grafici di Bode del S-PP-g-MAH1, Figura 1 e quello con l'aggiunta di biossido di titanio Figura 10, si nota un netto miglioramento del modulo dell'impedenza a bassi domini di frequenza. Questo è dovuto alla presenza delle nanopolveri di biossido di titanio che fungono da veri e proprio effetto barriera nei confronti del substrato contro l'ambiente esterno, aumentando in questo modo l'efficienza del rivestimento.

Miglioramento che si osserva anche confrontando i grafici della resistenza del rivestimento, Figura 3, e della capacità, Figura 4, rispettivamente con i grafici di Figura 12 e Figura 13.

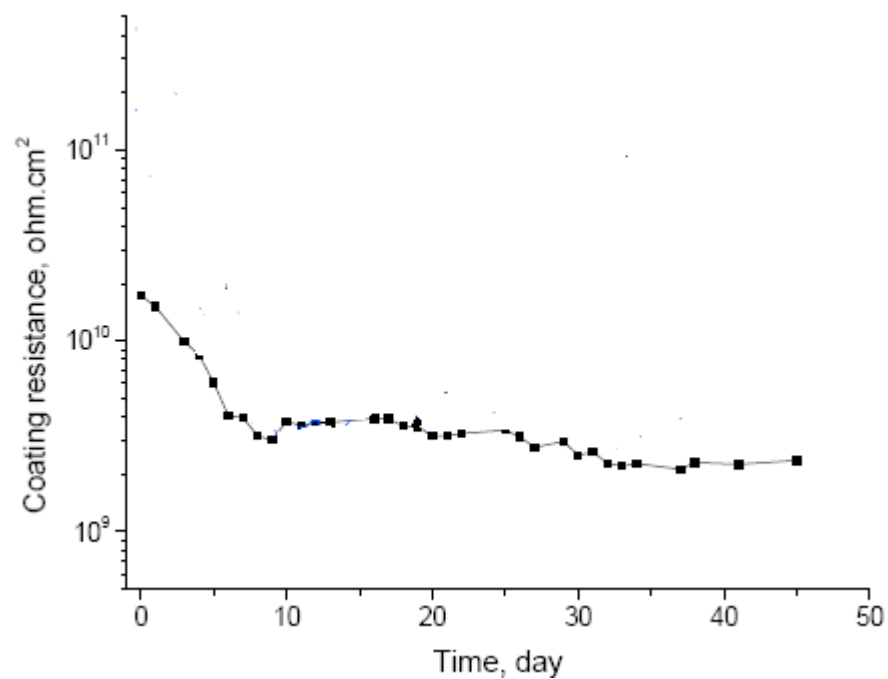


Figura 12: resistenza del rivestimento Vs tempo di immersione

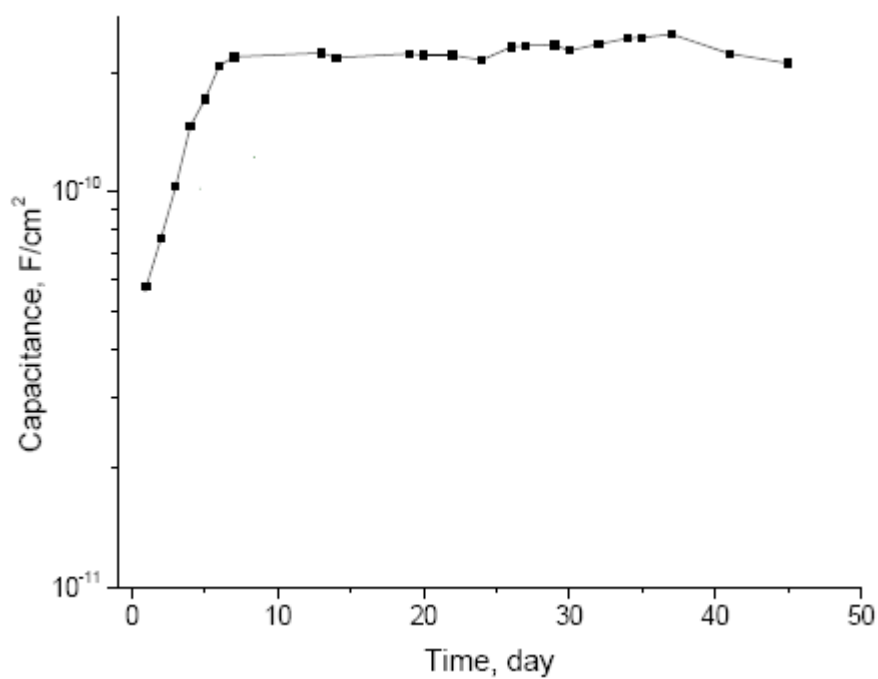


Figura 13: capacità del rivestimento Vs tempo di immersione

4.6.4 S-PP-g-AA2

Il sistema S-PP-g-AA2, consiste in un substrato metallico sabbiato e rivestito con un rivestimento di polipropilene graffiato con acido acrilico con l'aggiunta del 10% in peso TiO_2 come pigmento.

I grafici di Bode e Nyquist per questo sistema sono riportati in Figura 14 e 15, i quali mostrano il comportamento del rivestimento a diversi tempi di immersione. Le misure sono state effettuate in un intervallo di frequenza decrescente, che vanno da 10^5 Hz fino a 0.1 Hz.

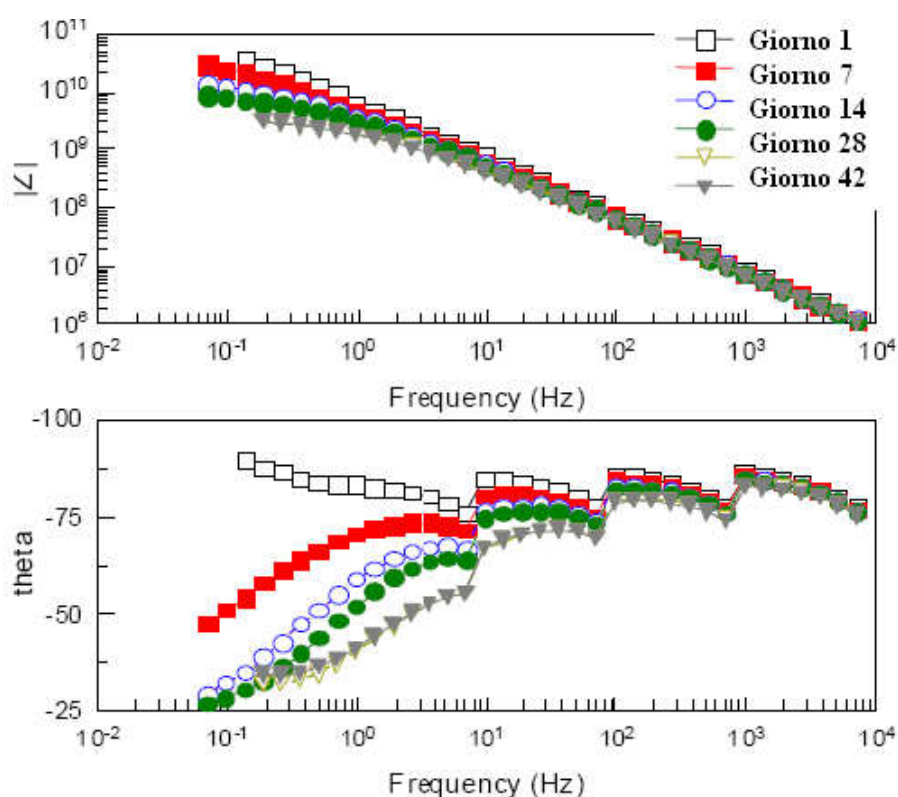


Figura 14: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-AA2

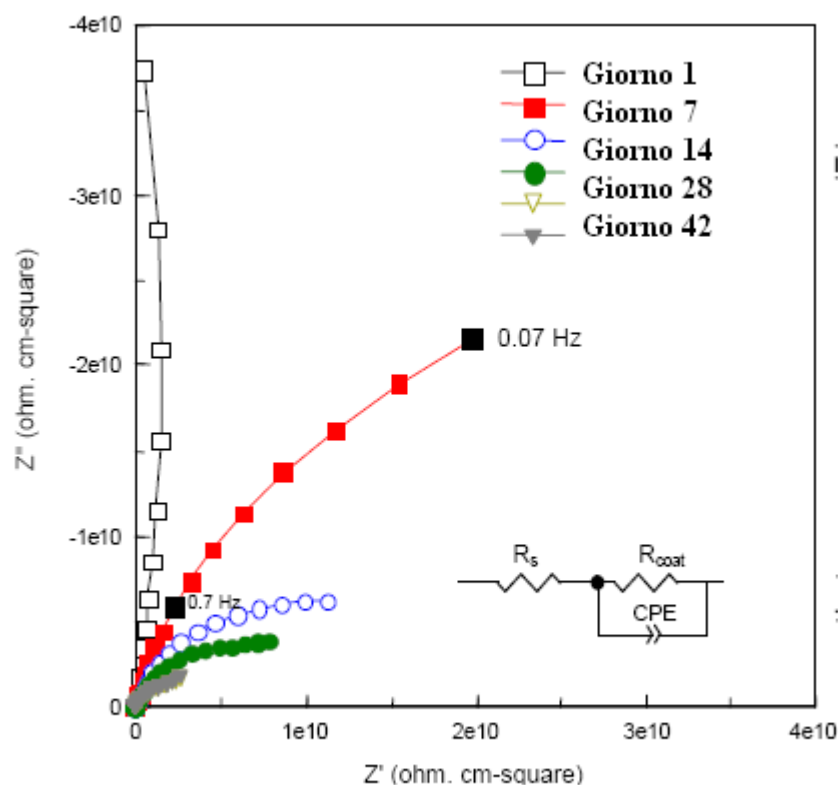


Figura 15: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-AA2

Confrontando i grafici di Bode del sistema S-PP-g-AA1 Figura 6 e quello con l'aggiunta di biossido di titanio Figura 14, non si notano significativi cambiamenti del modulo dell'impedenza a bassi domini di frequenza. Il modulo diminuisce gradualmente in entrambi i casi con il l'aumentare del tempo di immersione.

In questo caso, la presenza delle nanopolveri di biossido di titanio non comporta nessun particolare effetto barriera nei confronti del substrato contro l'ambiente esterno.

4.6.5 S-PP-g-MAH3

Il sistema S-PP-g-MAH3, in questo caso il substrato è stato rivestito con una vernice formata da polipropilene graffato con il 5% di anidride maleica, a cui corrisponde una percentuale reale di monomero calcolata intorno 0,9% .

I grafici di Bode e Nyquist per questo sistema sono riportati in Figura 16 e 17, i quali mostrano il comportamento del rivestimento a diversi tempi di immersione.

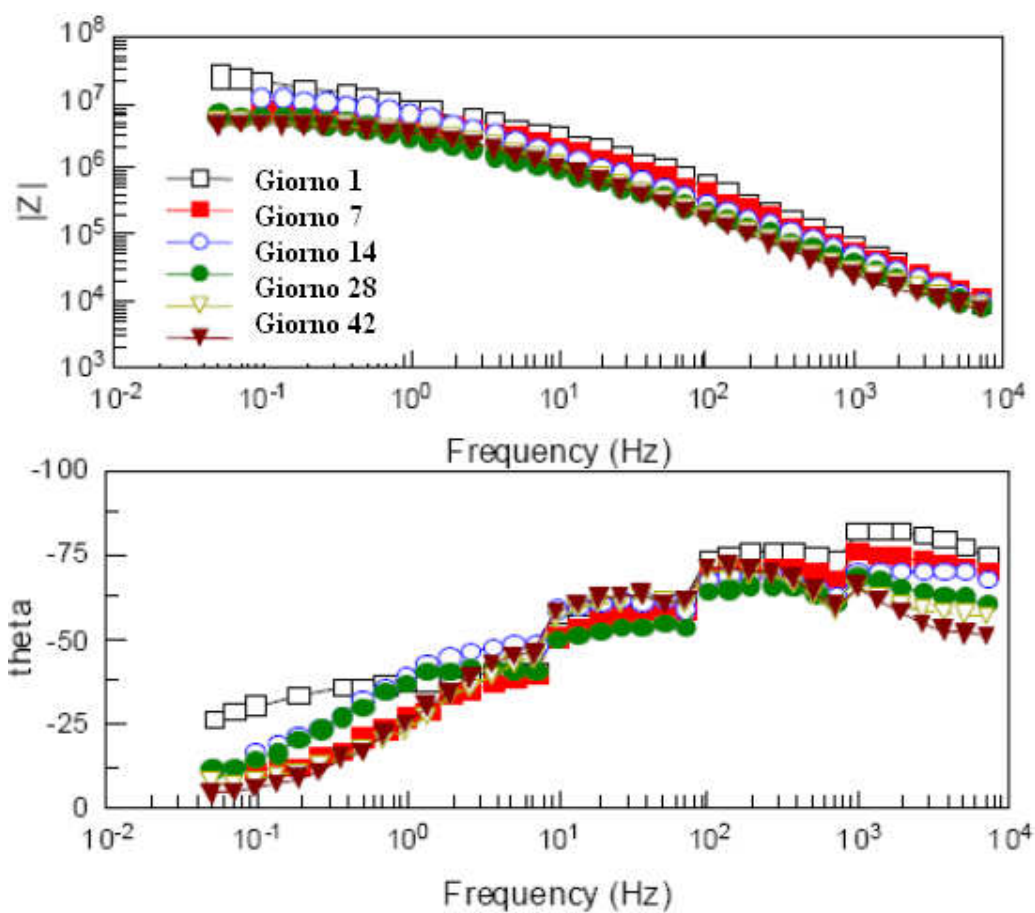


Figura 16: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-MAH3

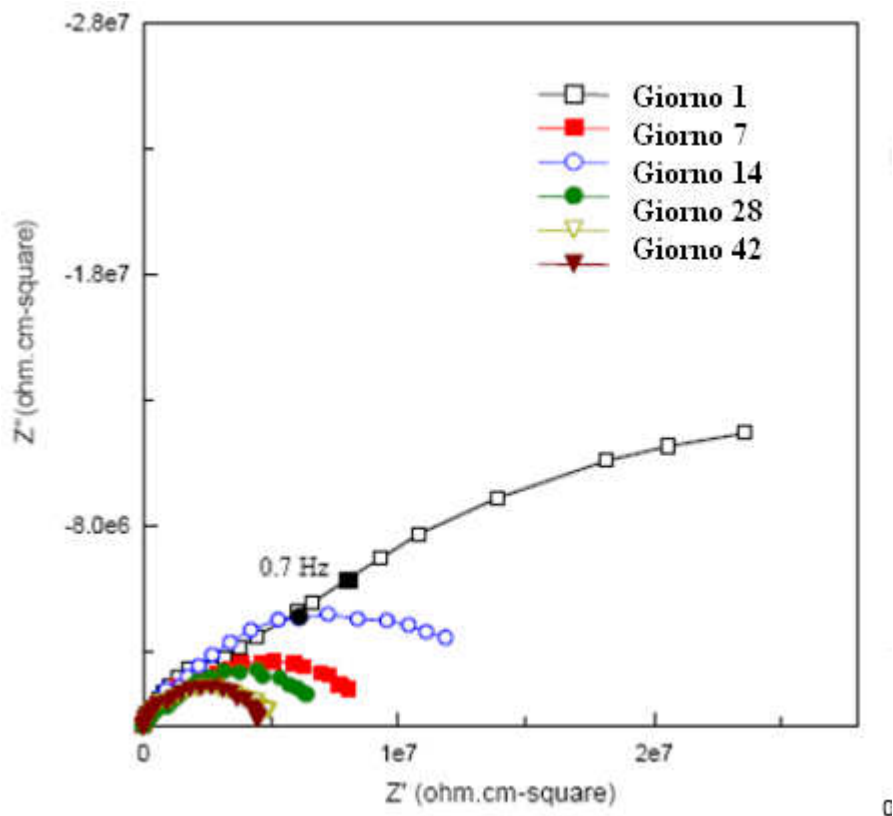


Figura 17: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-MAH3

Dal confronto dei grafici di Bode Figura 16 e quello di Figura 1, si osserva, già dal primo giorno di immersione, una leggera riduzione del modulo dell'impedenza, da un valore di circa 10^9 ohm cm^2 ad 10^8 ohm cm^2 .

Questo risultato, è in linea con le aspettative, in quanto avendo quest'ultimo, una percentuale di monomero graffato, e quindi di gruppi polari, leggermente minore, avrà di conseguenza una adesione al substrato metallico leggermente inferiore.

4.6.6 S-PP-g-AA3

Il sistema S-PP-g-AA3, in questo caso il substrato è stato rivestito con una vernice formata da polipropilene graffato con il 5% di acido acrilico, a cui corrisponde una percentuale reale di monomero calcolata intorno 2% .

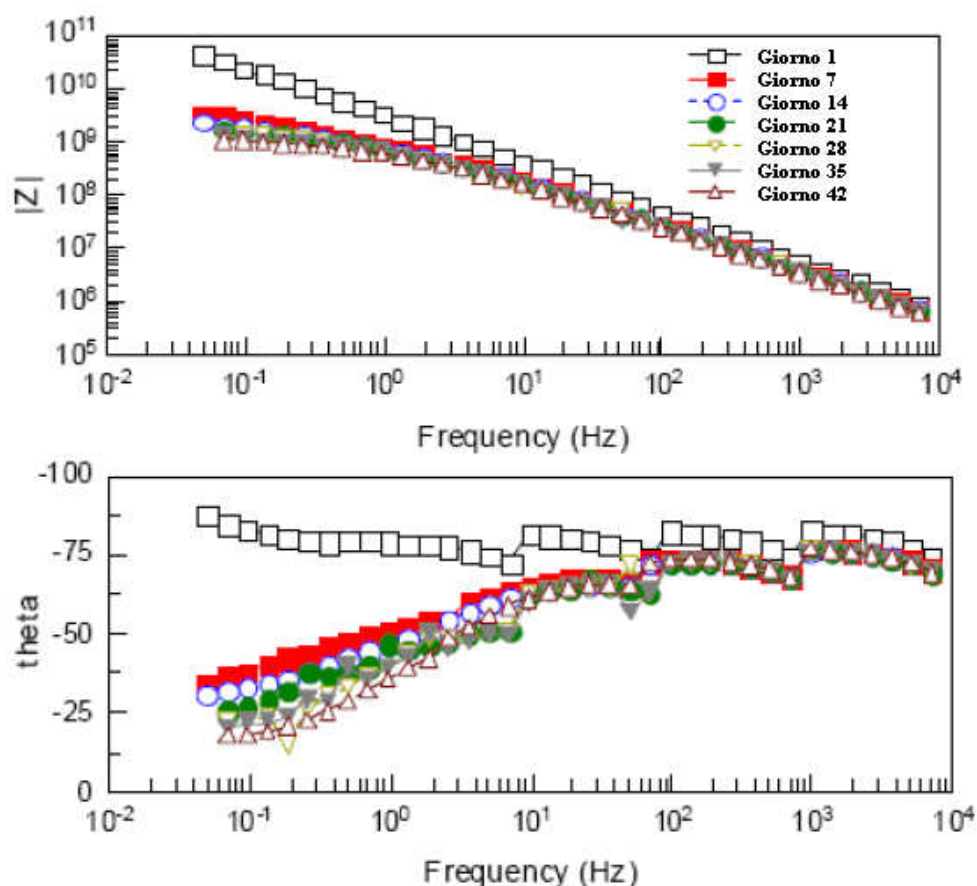


Figura 18: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-AA3

Dal confronto dei grafici di Bode, Figura 18, si osserva una drastica riduzione del modulo dell'impedenza, da un valore di circa 10^{11} ohm cm^2 ad uno di 10^{10} ohm cm^2 già dopo la prima settimana di immersione nella soluzione salina, per poi decrescere gradualmente con il proseguire dei giorni di esposizione alla soluzione.

Anche in questo caso, come nel caso recedente, il seguente risultato è attribuito ad una minore percentuale di monomero graffato, che comporta una precoce perdita delle proprietà anticorrosive del rivestimento.

Inizialmente, quando il rivestimento è intatto, questo funge da barriera tra il substrato e l'ambiente esterno, e si comporta come un dielettrico puro, come si vede dal grafico, dove l'angolo di fase è approssimativamente uguale a 90° in tutto l'intervallo di frequenza (giorno 1 nel grafico Theta Vs frequenza).

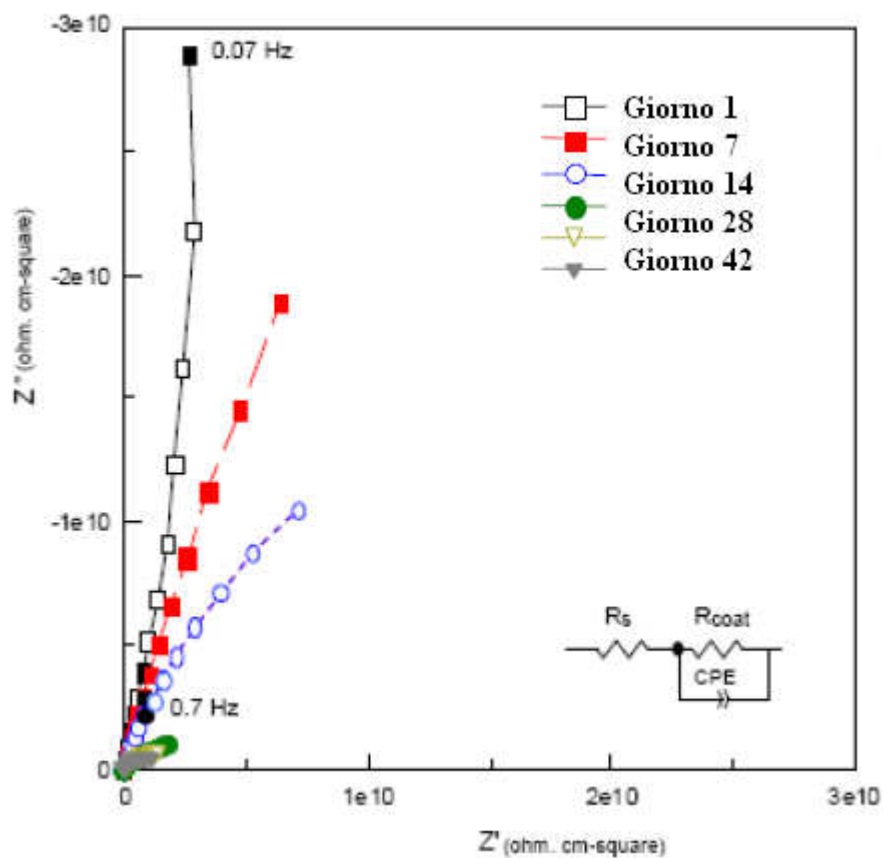


Figura 19: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-AA3

4.6.7 S-PP-g-MAH4 E PP-g-AA4

Dal confronto dei grafici di Figura 20 e 16, con l'aggiunta del 10% di biossido di titanio, si evince un netto miglioramento del modulo dell'impedenza per alti valori di frequenza, da un valore di 10^8 ohm cm^2 a 10^{10} ohm cm^2 .

Nel caso dei grafici di Figura 22 e 18, si nota un miglioramento del modulo di impedenza, per alte frequenze, il modulo di impedenza decresce gradualmente per lunghi periodi di esposizione.

Con l'aggiunta del 10% di biossido di titanio, si nota un miglioramento, già dopo la prima settimana di esposizione, del modulo di impedenza di un ordine di grandezza, da 10^9 ohm cm^2 a 10^{10} ohm cm^2

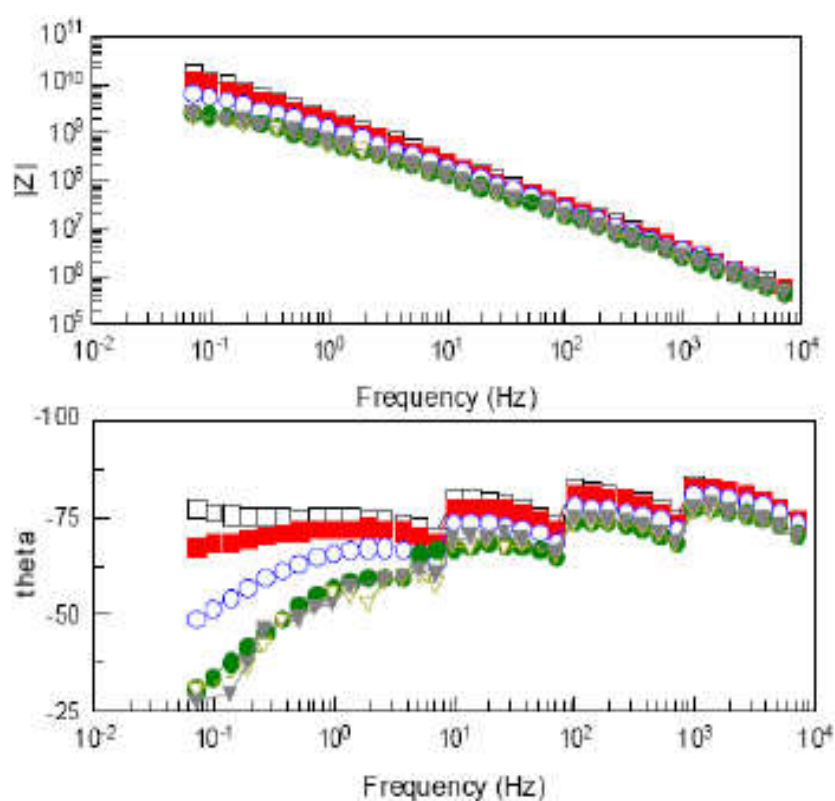


Figura 20: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-MAH4

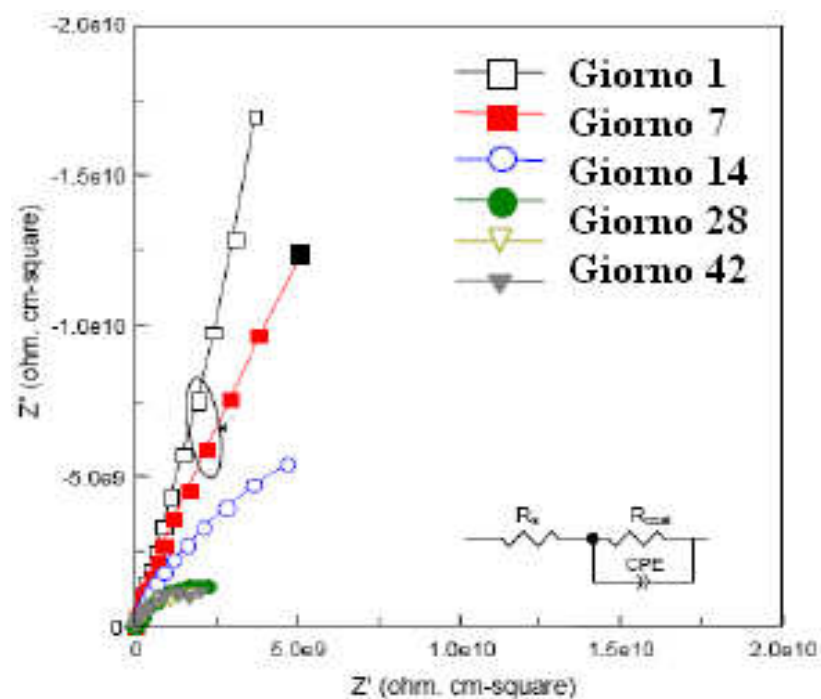


Figura 21: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-MAH4

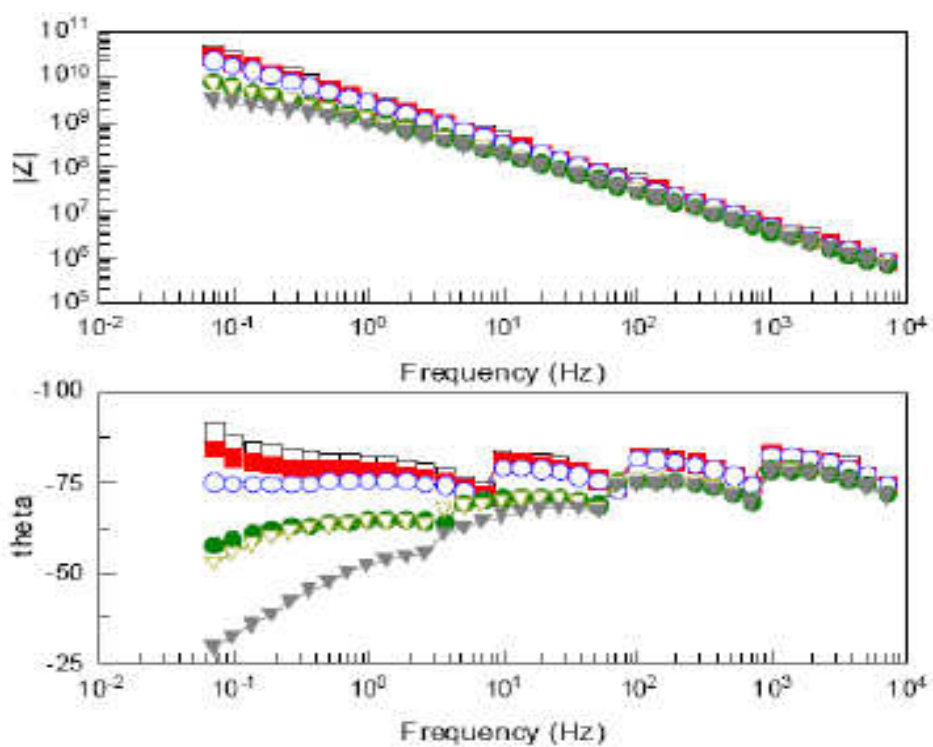


Figura 22: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-AA4

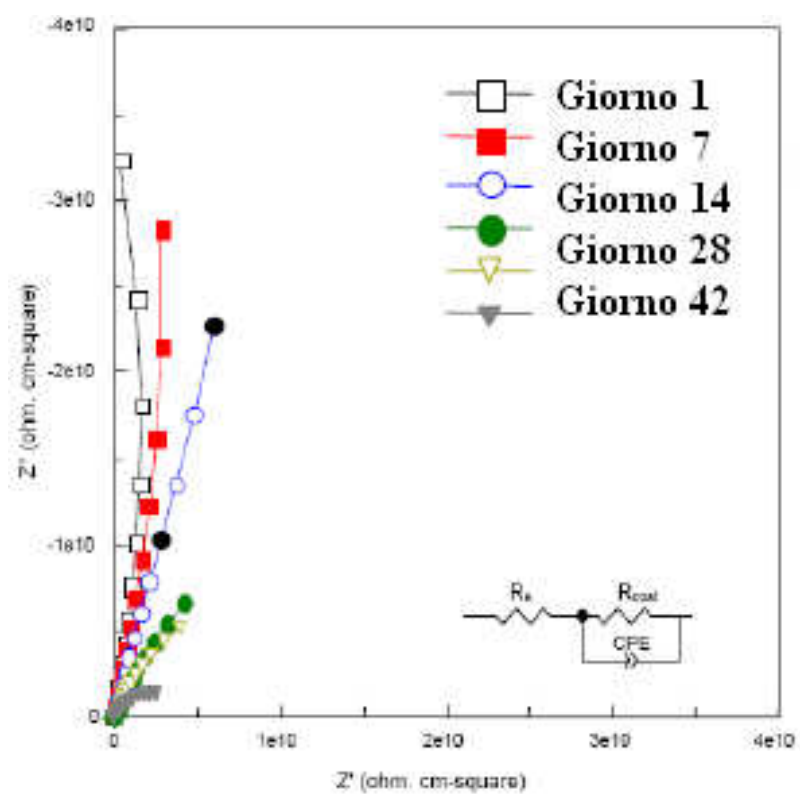


Figura 23: diagramma di Nyquist: sistema S-PP-g-AA4

4.6.8 S-PP-g-MAH5 E S- PP-g-AA5

Confrontando i grafici di Figura 20 e 24 con quelli di Figura 1 e 6, si evince immediatamente un drastico calo del modulo dell'impedenza di alcuni ordini di grandezza, dovuto all'esiguo numero di gruppi polari presenti sulla catena polimerica.

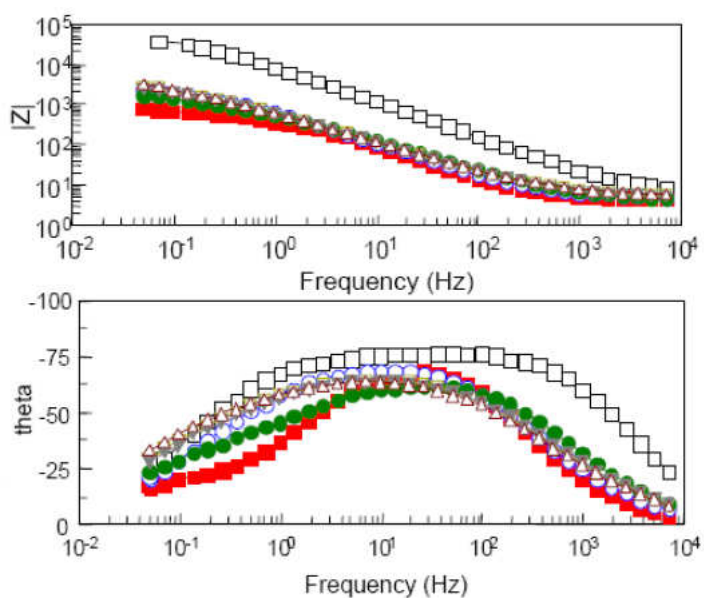


Figura 20: diagramma di Bode: sistema: S-PP-g-MAH5

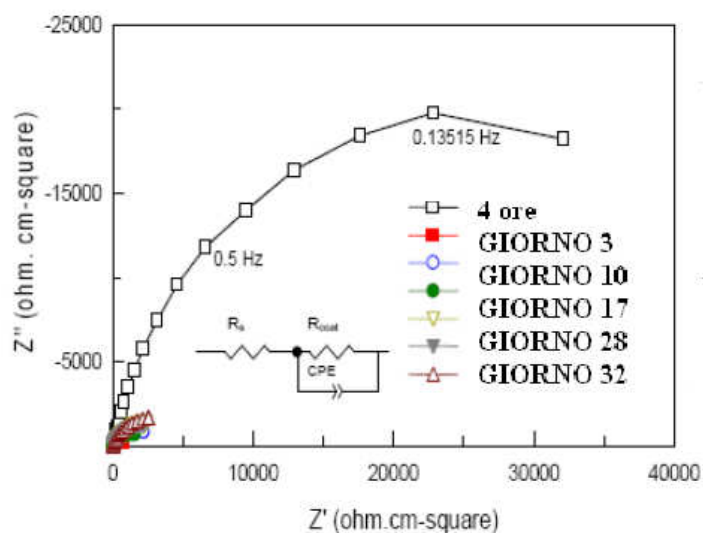


Figura 21: diagramma di Nyquist: sistema: S-PP-g-MAH5

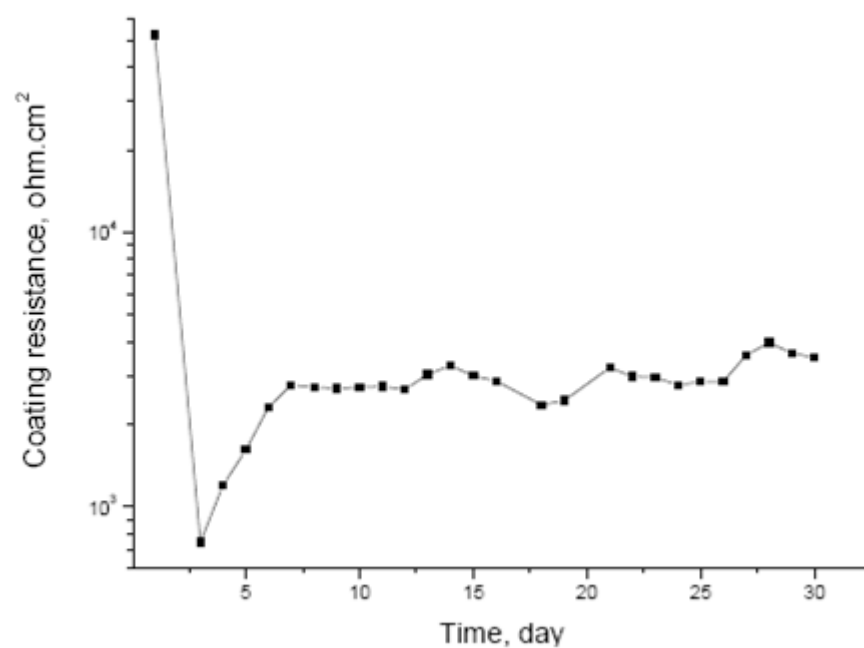


Figura 22: resistenza del rivestimento Vs tempo di immersione

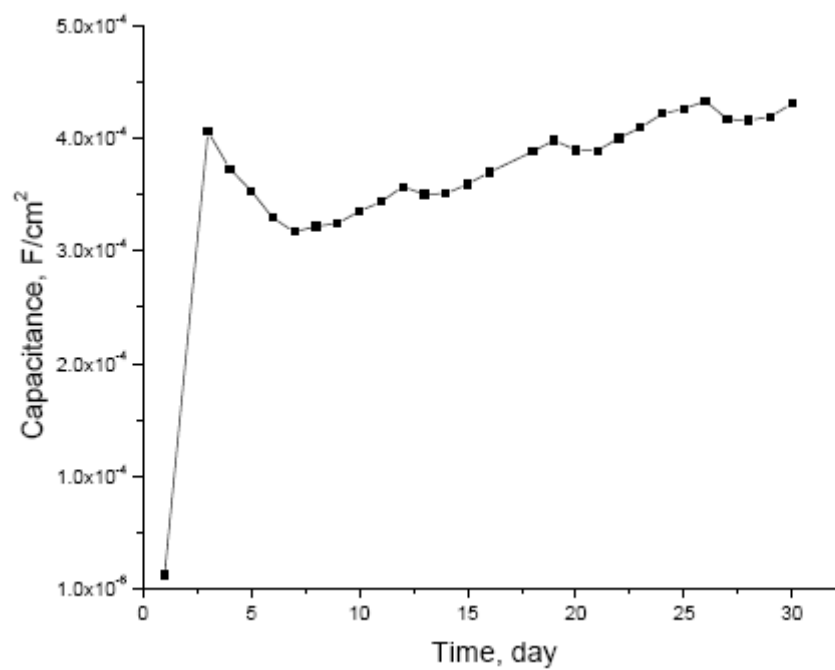


Figura 23: capacità del rivestimento Vs tempo di immersione

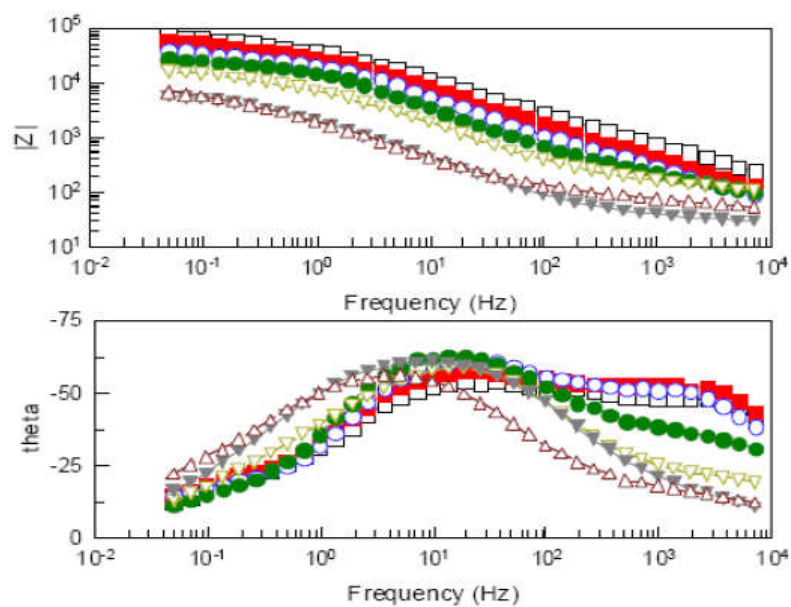


Figura 24: diagramma di Bode: sistema S-PP-g-AA5

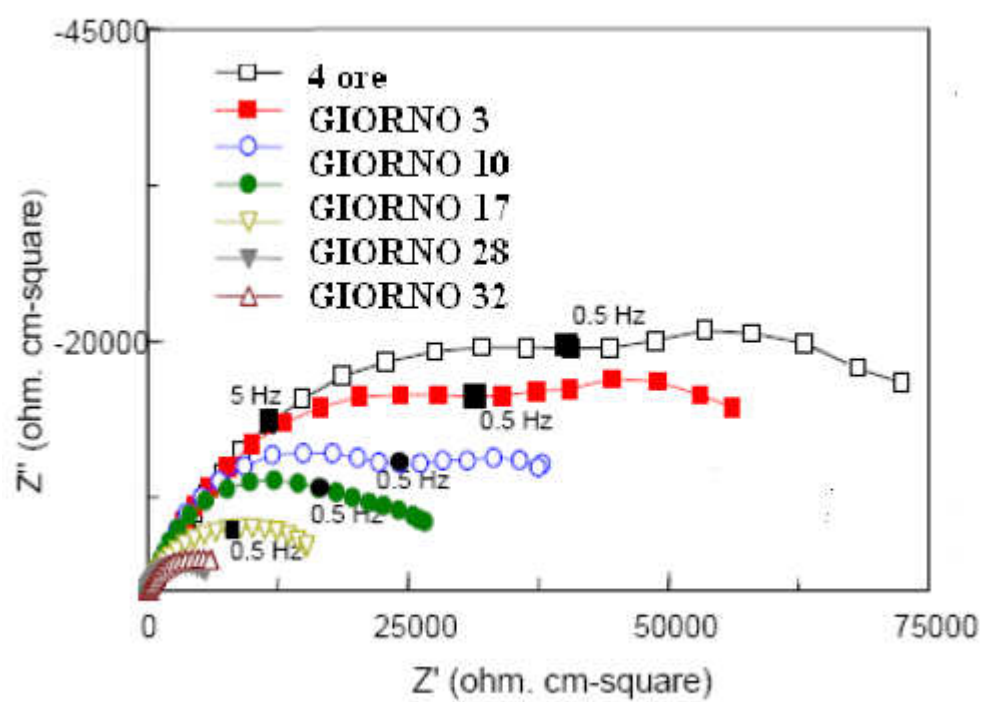


Figura 25: diagramma di Nyquist: sistema: S-PP-g-AA5

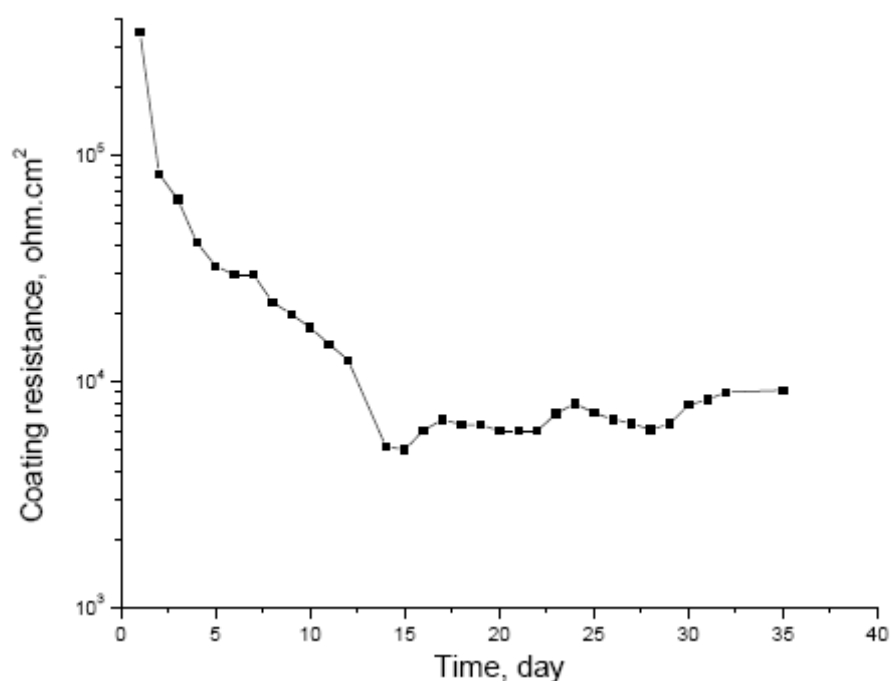


Figura 26: resistenza del rivestimento Vs tempo di immersione

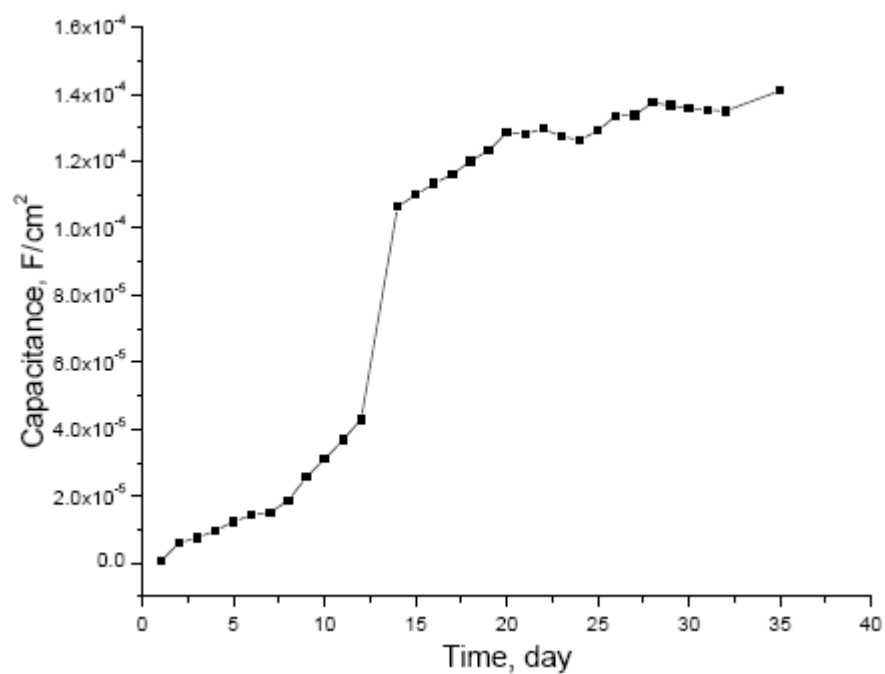


Figura 27: capacità del rivestimento Vs tempo di immersione

4.6.9 S-FBE

Il sistema S-FBE, rappresenta un substrato rivestito con una resina epossidica commerciale contenente il 10% in peso di biossido di titanio, presa come riferimento per valutare le prestazioni del nostro rivestimento.

Dopo un'esposizione di 56 giorni, la resina conserva ancora un alto valore del modulo dell'impedenza, così come ci si aspettava, la resina mostra un'ottima azione protettiva.

Dal confronto con i grafici di Figura 10 e 14, cioè, quelli riferiti ai rivestimenti con il 10 % di biossido di titanio, sia con il monomero anidride maleica che acido acrilico, si nota che, dopo 56 giorni di esposizione alla soluzione salina, il modulo dell'impedenza diminuisce gradualmente nel tempo, rimanendo comunque nel range richiesto ad un rivestimento per espletare la sua azione protettiva.

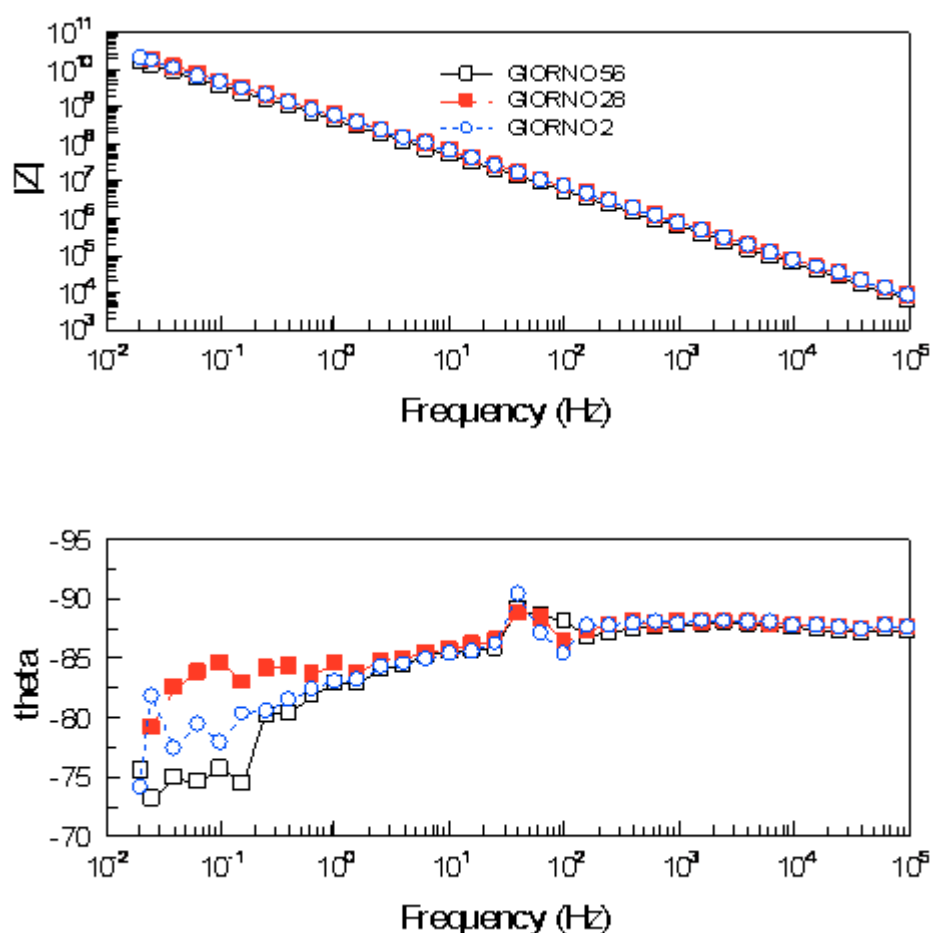


Figura 28: diagramma di Bode: sistema S-FBE

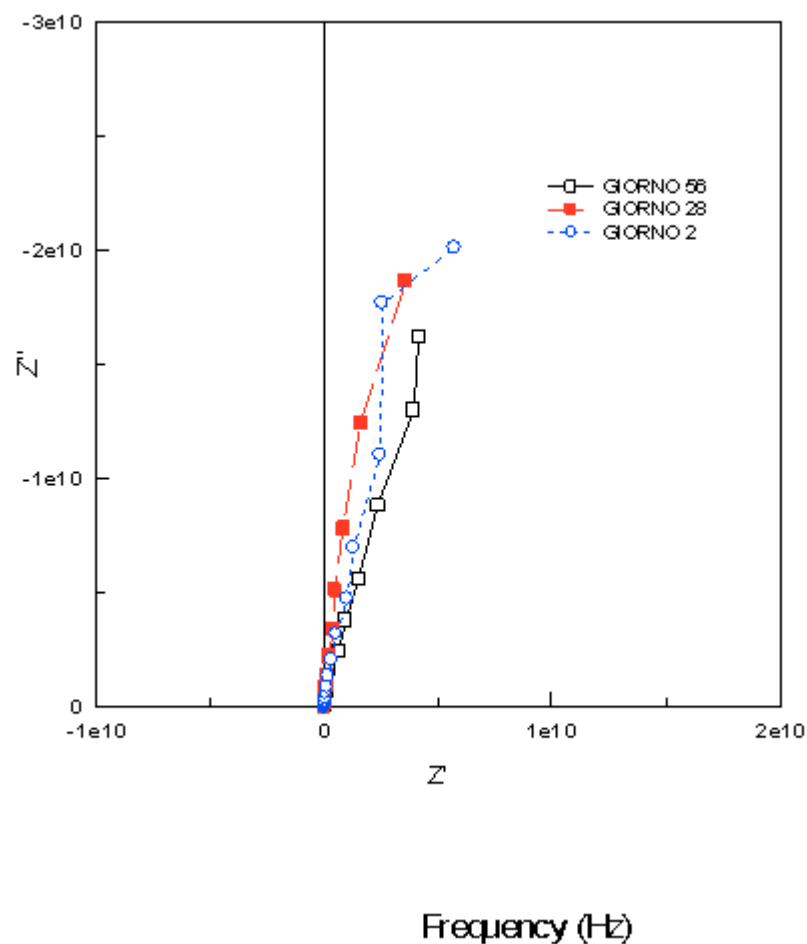


Figura 29: diagramma di Bode: sistema S-FBE

I campioni analizzati hanno mostrato un buon valore del modulo dell'impedenza anche dopo diverse settimane di esposizione alla soluzione salina. Confrontando i campioni verniciati con il polipropilene modificato con quelli con la resina commerciale, possiamo affermare che il polipropilene modificato utilizzato come rivestimento mostra buone proprietà anticorrosive e può essere considerato un potenziale rivestimento per la protezione di manufatti metallici.

4.7 Misure di adesione

Sono state provate diversi tipi di colla (epossidica, poliuretanica, ciano-acrilate), ma data la natura del rivestimento, nessuna di quelle provate ha fornito risultati soddisfacenti tali da permettere una valutazione dell'adesione dello stesso in modo accurata.

I dolly sono stati riscaldati ad una temperatura di circa 300 °C e incollati direttamente sul rivestimento mediante rifundendolo. Il dolly stesso così come il substrato sono stati sabbiati per assicurare una migliore adesione del rivestimento. In questo modo il rivestimento si trova localizzato tra due pezzi di metallo sabbiato (test dolly + test palste), il quale è stato poi tirato mediante lo strumento di misurazione.

Di seguito sono riportati, in grafico, i valori delle prove. Sono stati riportati solo i risultati, relativi ai materiali che si sono rivelati più performanti.

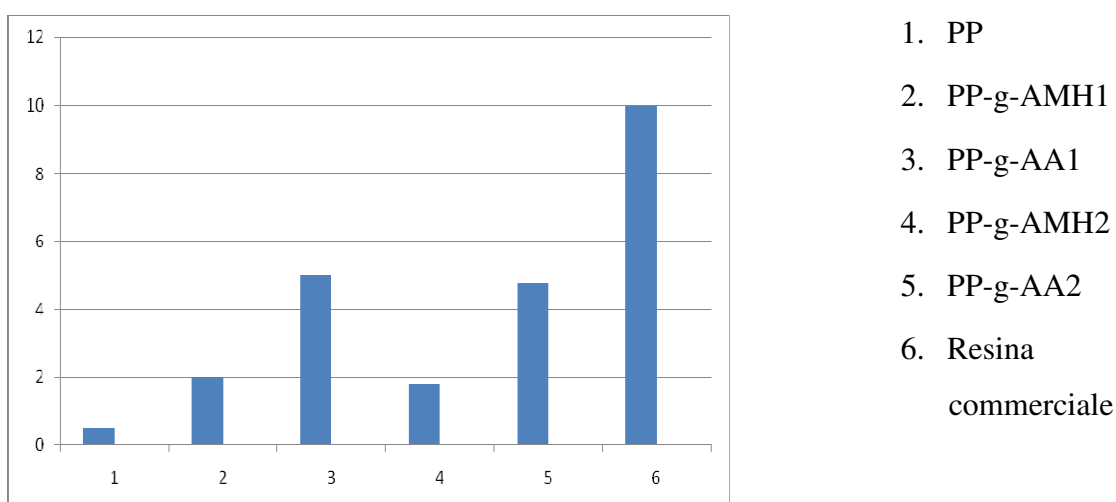
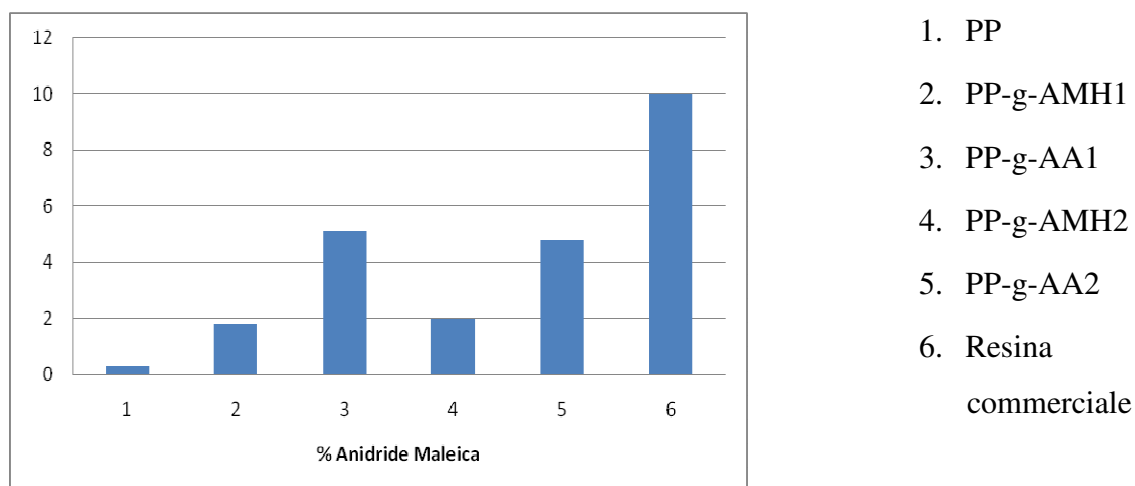


Tabella 4.7.1: Prove di adesione

Di seguito vengono riportati i valori delle prove di adesione dopo che il sistema substrato+rivestimento+dolly è stato immerso per 500 ore in acqua demineralizzata alla temperatura di circa 23 °C.



. **Tabella 4.7.2:** Prove di adesione dopo 500 ore di immersione

Dal confronto dei due grafici, si evince che l'adesione non sembra essere influenzata dell'immersione

4.8 DELAMINAZIONE CATODICA

In accordo con la letteratura, il meccanismo che avviene durante il processo di distacco catodico è dovuto all'interazione tra gli ioni idrossidi che sono prodotti nelle vicinanze di zone danneggiate del rivestimento organico.

Questi ioni sono generati elettrochimicamente dalla reazione che avviene sotto polarizzazione catodica della superficie del metallo.

In questo esperimento, i campioni sono stati immersi in una soluzione 3,5% di NaCl e applicando un potenziale di -1000v (V.SCE). Su ogni campione è stato praticato un foro del diametro di 3mm mediante trapano e valutato il distacco catodico per un periodo di 7 sette giorni. Ogni giorno i campioni sono stati estratti dalla soluzione e si è misurato la zona di de laminazione seguendo la normativa ASTM Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings

In queste condizioni, due reazioni possono avvenire sulla superficie del metallo: riduzione dell'ossigeno e dell'acqua che comporta la formazione di idrogeno gassoso.

La prima reazione è la più probabile che avvenga, perché il sistema è aperto la soluzione è in diretto contatto con l'ossigeno atmosferico.

Gli ioni idrossido che si formano sono capaci di raggiungere l'interfaccia metallo/polimero, facendo aumentare il valore di pH, reagendo con i legami tra il rivestimento e il metallo causando la rottura di questi legami^[4].

Un meccanismo alternativo è la riduzione di ossigeno con generazione di intermedi perossidi altamente reattivi, che posso causare la rottura dei legami e degradazione del rivestimento^[5,6,7].

Le figure 4.7.1 e 4.7.2 mostrano i campioni di S-PP-g-AA1 e S-PP-g-MAH1, dopo una settimana di trattamento al processo di distacco catodico nella soluzione salina.

Il cerchio rosso che si vede in figura 4.7.1, rappresenta la zona del rivestimento dove è stato praticato il buco, in modo da iniziare il processo di distacco catodico. Come si può osservare, c'è stata solo una piccola perdita (pochi mm) di aderenza da parte del rivestimento del dopo una settimana di esposizione, offrendo una buona protezione al substrato metallico.

La presenza delle vesciche cerchiare in bianco, può essere spiegata con un non perfetta adesione del rivestimento al substrato, dovuta probabilmente alla presenza di tracce di polvere sulla superficie del metallo.

Nella figura 4.7.2, si notano, zona cerchiata in rosso, un area leggermente maggiore intorno al buco praticato. Mentre, si notano vesciche sparse un po' ovunque in prossimità dei bordi del campione. In questo caso la presenza delle vesciche viene giustificata da una non adeguata adesione della cera protettiva sul campione.

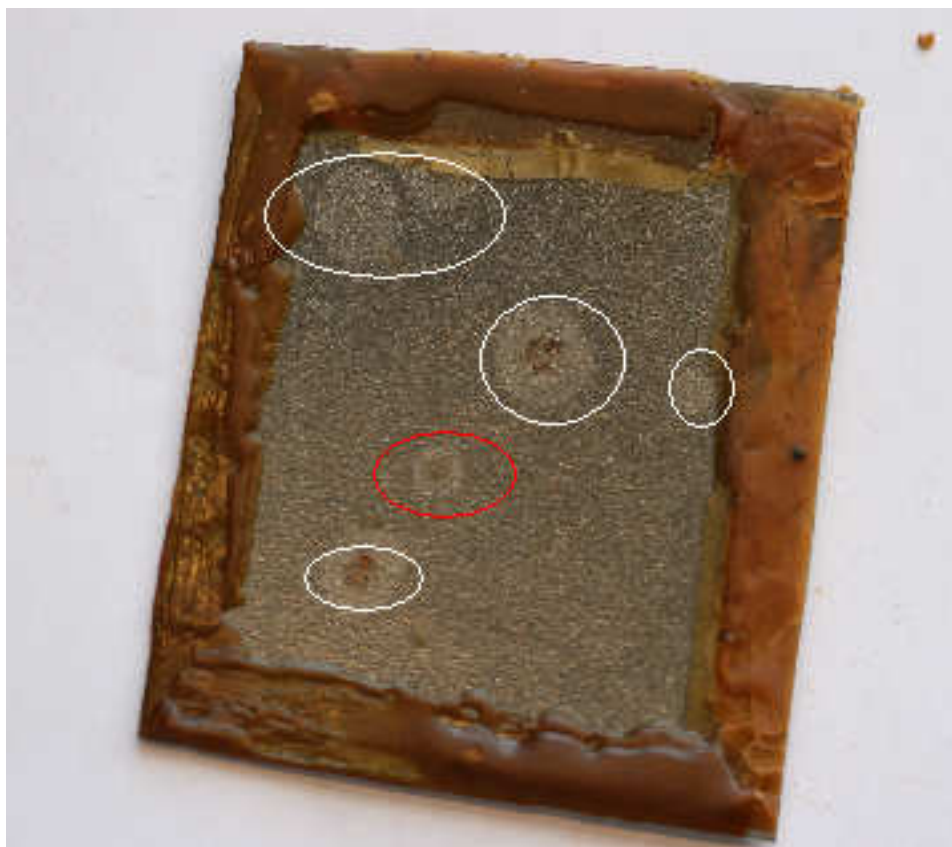


Figura 4.7.1: S-PP-g-AA1



Figura: S-PP-g-AMH1

CONCLUSIONE

I rivestimenti organici giocano un ruolo fondamentale nella protezione dei metalli nei confronti di ambienti aggressive.

L'applicazione delle polveri di rivestimento mediante di una pistola elettrostatica è ideale nel soddisfare le rigorose normative ambientali che limitano le emissioni dei VOCs (volatile organic compounds).

I rivestimenti in polvere forniscono numerosi vantaggi confrontati con i rivestimenti tradizionali: Non rilasciano VOCs e mostrano un ridotto profilo dei rifiuti solidi rispetto ai rivestimenti tradizionali.

Il polipropilene è usato nelle condutture ordinarie fornisce numerosi vantaggi rispetto ai rivestimenti standard, ad esempio, fusione legata resina epossidica in quanto, fornisce elevate proprietà meccaniche (resistenza alla penetrazione, ecc) e / o resistenza al calore sono necessari.

Possiamo riassumere il presente lavoro di tesi nei seguenti step;

1. L'anidride maleica e l'acido acrilico sono stati graffiati su matrice polipropilenica mediante la tecnica dell'estrusione reattiva a differente concertazione di anidride maleica e acido acrilico in presenza di un iniziatore radicalico come dicumilperossido. La massima percentuale di graffaggio è stata con l'anidride maleica del 1.2 % ottenuta con un 10% in peso della stessa. Mentre, per l'acido acrilico la massima percentuale di graffaggio è stata del 6% sempre ottenuta con il 10% in peso del monoero. La maggiore percentuale di graffaggio ottenuta con l'acido, può essere attribuita a ragioni stereochimiche.

2. Il polipropilene modificato è stato poi caratterizzato mediante titolazione acido-basica per determinare la percentuale di gruppi carbossilici innestati nella catena polimerica. Un'ulteriore conferma della presenza dei gruppi carbossilici, è stata verificata mediante FTIR, mediante la presenza di bande di assorbimento caratteristiche del gruppo stesso.

3. Il polimero così ottenuto, è stato poi miscelato con nanopolveri biossido di titanio, in modo da aumentare le proprietà anticorrosive del rivestimento, mediante la formazione di una vera e propria barriera nei confronti dell'ambiente esterno.

4. Il rivestimento è stato poi applicato su campioni di acciaio precedentemente sabbiato, in modo da aumentare l'adesione del rivestimento, mediante pistola elettrostatica con un voltaggio di 50 kV. Il campione così rivestito è stato poi fatto curare in un forno a circa 160 °C per un tempo di circa 10 minuti. Lo spessore del rivestimento è stato, misurato mediante spessimetro e ulteriormente confermato mediante microscopio elettronico a scansione. Sono stati preparati diversi set di campione, un primo set con solo il rivestimento formato dal polipropilene modificato, sia con l'acido acrilico che con l'anidride maleica. Altri set di campioni sono stati rivestiti con il polimero modificato con l'aggiunta del 10% in peso del biossido di titanio.

5. Due set di campioni sono stati esposti ad una nebbia salina per 1500 ore. Ogni set di campione è formato da due gruppi, uno con provini in cui sono stati praticati un taglio longitudinale di circa 40 mm sul rivestimento, in modo che il metallo del substrato venga in contatto con la nebbia salina e l'altro integro. La nebbia salina è un particolare tipo di test atto a valutare le proprietà anticorrosive del rivestimento che, a differenza dell'impedenza elettrochimica, non ci fornisce nessun valore numerico, ma solo una valutazione soggettiva e visiva dello stato del rivestimento. Inoltre, i campioni da valutare devono essere numerosi e comunque in numero sufficiente e tale da permettere una valutazione statistica dei risultati ottenuti. Il tempo impiegato per la valutazione dei provini è estremamente lungo raggiungendo talvolta i due o tre mesi.

6. La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è stata impiegata per valutare le proprietà del sistema substrato-rivestimento, confermare le prove di esposizione e comprendere meglio il meccanismo di degradazione del rivestimento. Le prove sono state eseguite su un sistema substrato-rivestimento immerso in una soluzione al 3,5% di NaCl a diversi tempi di immersione fino alla fine del periodo di indagine. Sono stati riportati solo i dati relativi ai rivestimenti ottenuti graffiando il polipropilene con il 10% e 5% di anidride maleica e acido acrilico, e quelli caricati con le nanopolveri di biossido di titanio, in quanto hanno mostrato buone proprietà anticorrosive.

I campioni caratterizzati hanno mostrato un buon valore del modulo dell'impedenza anche dopo diverse settimane di esposizione alla soluzione salina. Confrontando i campioni verniciati con il polipropilene modificato con quelli con la resina commerciale, possiamo affermare che il polipropilene modificato utilizzato come rivestimento mostra buone proprietà anticorrosive e può essere considerato un potenziale rivestimento per la protezione di manufatti metallici.

7 I campioni così ottenuti sono stati oggetto di una primaria valutazione delle caratteristiche anticorrosive, ossia la misura dell'adesione del rivestimento al substrato metallico. Affinché un rivestimento svolga al meglio la sua funzione protettiva, è necessaria una perfetta adesione con il substrato. Le misure sono state effettuate mediante il pull-off test seguendo la normativa ASTM D7234 - 05 Standard Test Method for Pull-Off Adhesion Strength of Coatings on Concrete Using Portable Pull-Off Adhesion Testers. Le misure vengono effettuate incollando il dolly mediante colla epossidica bicomponente araldite 2011 sul rivestimento, vista la natura poco affine del rivestimento con la colla epossidica, i risultati non sono da ritenersi molto attendibili.

8 Seguendo la normativa "ASTM Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings", sono state eseguite prove per valutare il distacco catodico sui rivestimenti in esame. I campioni sono stati immersi in una soluzione 3,5% di NaCl e applicato un potenziale di -1000v (V.SCE). su ogni campione è stato praticato un foro di 3 mm e valutato il distacco del rivestimento con l'esposio

BIBLIOGRAFIA

1. C.W. Lin, W.L. Lee, J. Appl. Polym. Sci. 70 (1998) 383.
2. J. Parks and H. Leidheiser. Ionic Migration Through Organic Coatings and Its Consequences to Corrosion. Industrial & Engineering Chemistry Product Research, 25 (1):1–6, 1986.
3. J. E. O. Mayne and J. D. Scantlebury. Ionic Conduction in Polymer Films. British Polymer Journal, 2:240–243, 1970.
4. M.A.Hernandez, Aluminium Phosphate Pigment in Waterborne Coating.
5. R. Babic, M.Metikos.Hukovic, J.Appi.Electrochem.,23 (1993) p352
6. V. Jovancicevic, J.O'M. bockris, J. Electrochem. Soc: Electrochemical science and technology, 133(9) (1986) p1797.
7. S.Lj.Gorjkovic, S.K. Zecevic, D.M. Drazic, J. Serb. Chem. Soc. 57 (12) (1992) p849

Ringraziamenti

Questa è forse la parte più difficile della tesi, perchè quando è giunto il momento di ringraziare, chi durante questo ciclo di dottorato ti è stato vicino, supportato, o anche solo dato un piccolo aiuto, si corre il rischio di dimenticare qualcuno. Quindi, chiedo scusa fin da adesso, a tutti quelle persone che in qualche modo mi hanno aiutato e che non sono state citate. In tre anni, non vi posso ricordare tutti.

Prima di tutto vorrei ringraziare il pro. D. Acierno, per avermi dato la possibilità di svilupparmi ulteriormente con questo dottorato di ricerca. Lo ringrazio per il suo supporto costante e per i suoi modi gentili, sempre con il sorriso e una parola di incoraggiamento.

Ringrazio l'Ing. P. Russo, che mi ha seguito in questi tre anni di ricerca, sempre disponibile per uno scambio di opinioni e di consigli.

Ringrazio tutto il gruppo di ricerca del prof Acierno che mi hanno insegnato molto in questi tre anni. L. Massimo, S. Paola, I. Francesca, R. Giovanni, F. Giovanni, C. Guglielmo e tutti i suoi tesisti.

Ringrazio il prof. C. Bellucci, per avermi dato la possibilità di utilizzare le strumentazioni del suo laboratorio. Ringrazio il suo gruppo di ricerca, che mi ha accolto come se fossi uno di loro facendo sentire sempre a mio agio, in particolare M. Mario e S. Gaspare che mi hanno insegnato i segreti della spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Ringrazio il prof. Stuart Lyon del dipartimento di corrosione e protezione dell'Università di Manchester, per avermi dato la possibilità di svolgere parte del mio dottorato di ricerca presso la sua struttura a Manchester.

Con lui ringrazio il suo gruppo di ricerca, Giancarlo Rios, Philip Onegela, James Smith, Janson Chen, Kazu.

Ringraziare C. Sara, V. Barbara e R. Pasqualina, con le quali ho condiviso bei momenti.